

電気化学ノイズに着目した軽水炉構造物の応用腐食 割れ発生監視技術の開発

著者	渡辺 豊
URL	http://hdl.handle.net/10097/41375

電気化学ノイズに着目した軽水炉構造物の
応力腐食割れ発生監視技術の開発

(課題番号 10555026)

平成10年度～平成12年度科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）
研究成果報告書

平成13年3月

東北大学図書



00021004729

附属図書館

研究代表者 渡辺 豊

(東北大学大学院工学研究科助教授)

**Development of monitoring method for SCC initiation in LWR
components by means of electrochemical noise analysis**

GRANT-IN-AID FOR SCIENTIFIC RESEARCH (B) (2)

Project Number : 10555026

Final Report

March 2001

**Head Investigator
Yutaka WATANABE, Assoc. Prof.
(Tohoku University)**

はしがき

世界的な経年軽水炉の増加を背景として、原子力発電用機器の信頼性確保の重要性が一層高まってきている。とくに、環境に誘起される構造部材の割れ現象への適切な対応が緊急に必要とされている。応力腐食割れの発生・進展過程は一般に、(1) 潜伏期間 (2) 微視き裂の発生とその進展あるいは死滅 (3) 巨視き裂への遷移 (4) 巨視き裂の進展、という4つの段階に区分することができる。環境助長割れ寿命評価に対する従来の基本的方法論は、欠陥探傷技術によるき裂の検出と破壊力学パラメータに基づいたその進展速度の評価を主体としている。これは主として上記の(4)の段階を対象としたものであり、いわば割れ過程の末期を取り扱ったものに過ぎない。割れの初期過程の取り扱いが困難とされてきた最大の理由の一つはその有効なモニタリング手法を欠いていることにあり、応力腐食割れ初期過程(1)～(3)を対象とした有効な監視技術が開発されれば、機器の寿命管理上の意義は大きい。

そこで本研究では、軽水炉構造部材における環境助長割れ発生を早期に発見するための連続監視技術を開発すべく、ニッケル基600合金の加圧水型原子炉1次冷却水環境下での応力腐食割れおよびステンレス鋼の沸騰水型原子炉水環境下での応力腐食割れを対象として、割れ発生に伴って生じる腐食電流および腐食電位の微小な振動(電気化学ノイズ)のモニタリングを応用した割れ発生過程の監視技術の開発を行った。その結果、(1) 軽水炉冷却水を模擬した高温高圧水環境下での電気化学ノイズ計測技術の基本的方法論を確立し、(2) 電気化学ノイズデータの解析に基づいた割れ検出手法を見いだすとともに、(3) 割れ発生位置を推定するための複数電極法を提案した。

研究組織

研究代表者：渡辺 豊（東北大学大学院工学研究科助教授）
研究分担者：庄子哲雄（東北大学大学院工学研究科教授）
研究分担者：原 信義（東北大学大学院工学研究科助教授）
研究分担者：鈴木俊一（東京電力（株）電力技術研究所主任研究員）
研究分担者：大中紀之（日立協和エンジニアリング（株）分析センター副技師長）
研究分担者：河村浩孝（（財）電力中央研究所泊江研究所主任研究員）
研究協力者：KAIN, Vivekanand（日本学術振興会外国人特別研究員）
研究協力者：小林誠人（東北大学大学院工学研究科機械知能工学専攻）

研究経費

平成 10 年度	3,000 千円
平成 11 年度	4,000 千円
平成 12 年度	1,100 千円
計	8,100 千円

研究発表

(1) 学会誌等

1. Y. Watanabe, T. Shoji, T. Kondo, "Electrochemical Noise Characteristics of IGSCC in Stainless Steels in Pressurized High-Temperature Water", CORROSION98 (CD-ROM), Paper No.129, (1998), 1- 7.
2. 渡辺 豊, "電気化学的ノイズ解析:高温高圧水中での応力腐食割れの解析", 電気化学および工業物理化学, 66 (11), (1998), 1083-1088.
3. Yutaka Watanabe and Tatsuo Kondo, "Current and Potential Fluctuation Characteristics in IGSCC Processes of Stainless Steels", Corrosion, 56 (2000), 1250-1255.
4. Vivekanand Kain, Yutaka Watanabe, Makoto Kobayashi, "ELECTROCHEMICAL NOISE DURING EXPOSURE OF ALLOY 600 TO BORATED AND LITHIATED HIGH TEMPERATURE WATER", CORROSION2001 (CD-ROM), Paper No.118, (2001), 1-16.

(2) 口頭発表

KAIN, Vivekanand、渡辺 豊、小林誠人, "Primary water stress corrosion cracking of alloy 600 - monitoring with electrochemical noise signals", 第46回材料と環境討論会, 1999年9月9日—9月11日, 福岡

渡辺 豊, "高温高圧水中応力腐食割れ試験における電気化学ノイズ計測および評価の現状", 第124回腐食防食シンポジウム — 電気化学ノイズ解析による腐食モニタリング, 1999年10月29日, 京都

渡辺 豊、KAIN, Vivekanand, "電気化学ノイズ・モニタリングによる応力腐食割れ発生過程の検出と評価", 日本機械学会平成12年度材料力学部門講演会, 2000年10月6日—10月9日, 横浜

太期雄三、渡辺 豊, "電気化学的過渡電流モニタリングによる応力腐食割れ発生過程の観察", 日本機械学会東北学生会第31回卒業研究発表講演会, 2001年3月3日, 多賀城市

研究成果

本研究による主要な論文を掲載する。

高温高圧水中での電気化学ノイズ・モニタリングと Ni 基 600 合金の応力腐食割れ評価への応用に関する研究

小林誠人、渡辺 豊 . . . 1

Electrochemical Noise Characteristics of IGSCC in Stainless Steels in Pressurized High-Temperature Water

Yutaka Watanabe, Tetsuo Shoji and Tatsuo Kondo . . . 58

ELECTROCHEMICAL NOISE DURING EXPOSURE OF ALLOY 600 TO BORATED AND LITHIATED HIGH TEMPERATURE WATER

Vivekanand Kain, Yutaka Watanabe, Makoto Kobayashi . . . 65

Current and Potential Fluctuation Characteristics in IGSCC Processes of Stainless Steels

Yutaka Watanabe and Tatsuo Kondo . . . 81

電気化学的ノイズ解析：高温高圧水中での応力腐食割れの解析

渡辺 豊 . . . 87

Primary water stress corrosion cracking of alloy 600 - monitoring with electrochemical noise signals

KAIN, Vivekanand、渡辺 豊、小林誠人 . . . 93

電気化学ノイズ・モニタリングによる応力腐食割れ発生過程の検出と評価

渡辺 豊、KAIN, Vivekanand . . . 97

電気化学的過渡電流モニタリングによる応力腐食割れ発生過程の観察

太期雄三、渡辺 豊 . . . 99

参考資料

高温高圧水中応力腐食割れ試験における電気化学ノイズ計測および評価の現状

渡辺 豊 . . . 101

高温高圧水中での電気化学ノイズ・モニタリングと
Ni 基 600 合金の応力腐食割れ評価への応用に関する研究

小林 誠人、渡辺 豊

目次

第1章 序論	2
第1章の参考文献	5
第2章 Ni基600合金のSCCの研究の現状	
2-1) Ni基600合金のSCCの研究の現状	6
2-2) 電気化学ノイズの研究の現状	7
第2章の参考文献	14
第3章 試験方法	
3-1) はじめに	15
3-2) 供試材と試験片	15
3-3) 試験装置	15
3-4) 試験手順	16
3-5) 試験条件	18
3-6) まとめ	18
第4章 結果及び考察	
4-1) はじめに	26
4-2) 低ひずみ速度試験による割れ挙動	26
4-3) 観測された電気化学的過渡信号（電気化学ノイズ） と割れおよび局部腐食との関係	27
4-4) 電気化学的過渡信号の特徴および関連する割れ機構	28
4-5) まとめ	29
第4章の参考文献	30
第5章 結論	57

第 1 章 序論

我が国の原子力発電は 1966 年にコールダーホール型の東海 1 号機による商業発電が開始されて以来、原子力発電は着実に発展し、1999 年度の原子力発電所の設備利用率は 80.6%、合計出力は 4,508 万 kW となっている¹。この設備容量はアメリカ (1999 年 12 月末現在、103 基、10,064 万 kW)、フランス (同、55 基、5,988 万 kW) に次いで世界第 3 位である²。1999 年 12 月末現在で、改良型沸騰水型軽水炉 (ABWR: Advanced Boiling Water Reactor) を含む沸騰水型軽水炉 (BWR: Boiling Water Reactor) が 28 基、加圧水型軽水炉 (PWR: Pressurized Water Reactor) が 23 基と新型転換炉 (ATR: Advanced Thermal Reactor) 「ふげん」が 1 基あり、合計 52 基が稼働中である¹。

1999 年 3 月には、中部電力浜岡 5 号機 (ABWR) の建設が、8 月には北陸電力志賀 2 号機 (ABWR) の建設がそれぞれ着工された。この他に東北電力女川 3 号機 (BWR) および東北電力東通 1 号機 (BWR) が建設中であり、着工準備中が 2 基、電源開発調査審議会に上程予定が 16 基ある¹。このように、石油に代わるエネルギーの中核として、さらに、二酸化炭素を排出しないという意味ではクリーンなエネルギー源として原子力の利用が進められている。

軽水炉構造材料の健全性確保が強く要求されているのは言うまでもない。しかしながら、表 1-1³に示したように運転開始から現在まで軽水炉発電は様々な腐食損傷事故を経験している。多くの研究・改善努力の結果、これらの事例の多くは対策が立てられ、万全の体制であるかのように思われるが、未解明の問題も残されている。今後、既存の軽水炉が高経年化することにより、最も懸念される腐食問題は応力腐食割れ (SCC: Stress Corrosion Cracking) であろうと昨今認識されている。

その最も懸念されている SCC の寿命のかなりの多くの部分はその発生段階 (損傷潜伏期、割れ萌芽の発生、微視き裂の発生と成長) により占められ、き裂の進展期 (割れの合体、巨視き裂の進展) はそれに比べて短いというのが一般的認識である。発生期の現象は確率論的性格を持つことから、それを正確に予測することは難しい。しかし、確率論的に発生する事象であっても、その発生を確実に検出できる連続モニタリング手法があれば、状態を正確に常時把握し、適切に対処することが可能になる。近年、孔食や SCC の発生期に生じる局所的過渡的な電気化学反応を電気化学的電位あるいは腐食電流の微弱な変動 (あくまでも意味のある信号として取り扱うにも関わらず、慣例的に電気化学ノイズと称される) として検知する試みが行われてきている。電気化学ノイズ・モニタリングにかかる応用面からの期待はこの点に

ある。一方、電気化学ノイズの計測・解析は極めて局所的かつ過渡的に起こる割れ発生期の電気化学的事象を補足・解析しようとするものであり、割れ機構研究の有効なツールとなる可能性も有している。ところがこれまで、電気化学ノイズの計測・解析・研究の大半は常圧 100°C 以下の水溶液環境で実施されたものである。高温高压水中での割れ事象を対象とした研究^{4,5,6,7,8}は限られており、さらに、それらのほとんどは 288°C の酸素を含む水環境での実験である。加圧水型軽水炉 1 次水に近似した 325°C 低酸素環境での試みは電位振動を計測した例⁹がわずかに 1 例あるのみであり、明確な割れとの対応関係は未だ得られていない。

本研究では、このような背景のもとに軽水炉、特に PWR1 次系の蒸気発生器 (SG: Steam Generator) の U ベント部や原子炉容器の制御棒貫通部などに使用されている Ni 基 600 合金について、340°C の低酸素濃度環境下での割れ試験 (低ひずみ速度試験) 中の電気化学ノイズ計測を実施し計測上の実験技術的課題を明らかにするとともに、測定された電気化学ノイズと試験片の割れ及び腐食損傷との対応付けを行った。

本論文は 5 章より成る。第 1 章は緒言である。第 2 章は、Ni 基 600 合金の SCC および電気化学ノイズの研究の現状を述べる。第 3 章は、340°C の低酸素濃度環境下での低ひずみ速度試験の方法や電気化学ノイズの計測方法について述べる。第 4 章は、試験結果および考察であり、得られた結果から、電気化学ノイズと試験片の割れ及び腐食損傷との対応付けを行った。第 5 章は結言である。

表 1-1) 軽水炉における主な腐食事例³⁾

炉型	対象	腐食事例	発生箇所	材料	対策
BWR	炉内、1次系配管	放射能蓄積	給復水系及び炉水環境	304 ステンレス鋼、コバルト合金	給水系への酸素注入、低コバルト材料の使用、Ni/Fe コントロール、亜鉛注入
	1次系配管類、炉内構造物	SCC	溶接熱影響部、高照射を受ける部位	304 ステンレス鋼、インコネル 600 合金、182 合金	溶接方法の改善、代替材（原子力用 316 ステンレス鋼）の採用、水素注入、ノーブルメタル注入、ショットピーニング
	炉内、1次系配管、SG1 次系	放射能蓄積	炉水環境、SG1 次系	304 ステンレス鋼、600MA 合金、TT 合金、690TT 合金	高 pH 運転、低コバルト材料の使用、亜鉛注入
PWR	SG1 次系の伝熱管	PWSCC	U ベント部、管板拡管遷移領域部	600MA 合金、600TT 合金	熱処理及び拡管方法の改善による応力低減、ショットピーニング、水素濃度の低減、亜鉛注入、690TT 合金の採用
	SG2 次系の伝熱管	減肉	管板のスラッジ堆積部、管支持板隙間部	600MA 合金	水処理方法の変更；リン酸塩処理→AVT（全揮発性物質処理）
		デンディング	支持板と伝熱管との隙間部	600MA 合金	海水リークの防止、溶存酸素の混入防止、ホウ酸注入、支持板構造の変更（炭素鋼→405 ステンレス鋼）
		IGA/SCC	管板及び支持板と伝熱管との隙間部	600MA 合金、600TT 合金	Na / Cl モル比コントロール、ホウ酸注入、支持板構造の変更（丸型→四つ葉型）、690TT 合金の採用
	炉内構造部品	フレタインゲン疲労	上部伝熱管支持部	600MA 合金	適切な施工と管理（振動防止棒の不適切な挿入が原因）
BWR	タービン	SCC、腐食疲労	支持ピン、たわみピン	インコネル X750	熱処理法の改善、形状の改善、締め付けトルクの低減
PWR			低圧タービンのディスクブレード	クロム鋼、クロム・モリブデン鋼、Cr-Mo-V 鋼	材料中の不純物（P, S）の減少、形状の改善による応力緩和、水質の不純物管理、一体化構造の採用

第1章の参考文献

- ¹ 日本機械学会誌 2000. 8 Vol. 103 No. 981 p.42
- ² http://sta-atm-.jst.go.jp:8080/atomica/owa/display?opt=1&term__no=02-05-01-
- ³ 平野秀朗: 材料と環境, Vol. 48(1999), p.748
- ⁴ J. Stewart, D. B. Wells., R. Davidson, P. M. Scott, D. E. Williams: Corros. Sci., 33, (1992), p.73
- ⁵ M. P. Manahan, Sr. , D. D. Macdonald, and A. J. Peterson, Jr. , : Corros. Sci., 37, (1995), p.189
- ⁶ 渡辺豊、木村史貴、庄子哲雄 : 材料と環境, Vol. 45(1996), p.667
- ⁷ D. D. Macdonald, C. Liu, M. P. Manahan, Sr. : ASTM STP 1277(1996), p. 247
- ⁸ P. M. Andressen, P. W. Emigh, J. Hickling, D. F. Taylor, J. M. Burger, R. M. Horn, R. M. Horn, R. Pathania : In Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Vol. 2, August (1997), p. 622
- ⁹ R. Van Nieuwenhove: Corrosion, 56, (2000), p.161

第2章 Ni基600合金のSCC及び電気化学ノイズに関する研究の現状

2-1) Ni基600合金のSCCの研究の現状

Ni基600合金は高温特性や耐食性に優れているため軽水炉プラントに広く用いられている材料である。しかしながら、1959年に Coriou¹らにより脱気された高温高圧純水中（溶存酸素3ppb以下、350℃）でNi基合金がSCCを起こすことが報告されて以来、実機プラントにおいても、前章表1-1に示したように様々な腐食事例を経験している。特にPWRにおける1次系のSGのUベント部や原子炉容器の制御棒貫通部に発生しているPWSCC(1次水:Primary Water中で発生するSCC)については未解明の部分が多い。PWSCCの発生する可能性のある電位-pH領域²を図2-1に示す。ここで、PWR1次水環境について触れておくと、PWR1次水の温度は炉心入口で約285℃、炉心出口で約325℃であり、沸騰を押さえるために15.5MPaに加圧している。また、中性子を吸収するためにホウ素を添加し、pHを弱アルカリ性に維持するためLiOHを添加している。さらに、通常運転時の溶存酸素を5ppb以下とし、炉心での水の放射線分解による酸素、過酸化水素水等の酸化剤の生成を押さえるために水素を25~35(cc STP/kgH₂O)³に維持している。そのため、腐食電位が-0.8V(vs SHE)という極めて酸化性の低い環境である。

600合金のPWSCC感受性に影響を及ぼす様々な因子について、多くの研究がなされている。600合金のPWSCCの温度依存性について図2-2⁴に、応力依存性について図2-3⁵に示す。図2-2から温度が高くなるほど、き裂進展速度が大きくなることが分かり、図2-3からは高応力ほど割れ発生までの時間が短くなることが分かる。つまり、高温高応力ほど600合金のPWSCC感受性は大きくなる。また、図2-3から600合金のPWSCC感受性には下限応力が存在することが分かる。図2-3に出てくるTT690とは特殊熱処理(TT処理:Thermal Treatment)された690合金のことである。これは熱処理によって粒界にCr炭化物を析出させた材料で、特にCr₂₃C₆が隣り合う母相に交互に整合した粒界を持つものが最もPWSCC感受性が低い⁶。粒界の微視構造がPWSCC感受性に大きな影響を与える例である。また、水素分圧(腐食電位)による600合金のPWSCC感受性の違いについてもデータがまとめられているので、その結果を図2-4⁷に示す。図2-4から分かるように600合金のPWSCC感受性は $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{H}_2$ の反応が平衡となる水素分圧で最も大きくなる。

このようにNi基600合金のPWSCCは様々な因子が絡み合うため、割れ機構を

複雑にしている。現在提出されている PWSCC 機構は (1) フィルムラプチャー／すべり溶解機構、(2) 内部酸化機構、(3) メタン生成機構、(4) クリープ機構、(5) 酸化皮膜表面拡散機構、などがある。それぞれの機構でうまく説明できる部分とできない部分があり、決定的な証拠を掴み切れていないのが現状である。PWR 1 次水質中での割れ試験において、割れ発生過程での電気化学的過渡電流がアノード反応として観測された場合にはすべり溶解機構を支持するものであり、カソード反応として観測された場合には、当該環境中でのカソード反応の大半は水素発生反応であろうことから新生面上での多量の水素発生を意味するという点で水素割れ機構の可能性を示唆するものとなろう。内部酸化機構やクリープ機構等と電気化学的過渡信号との間には特定の関係は期待されない。

一方、BWR における原子炉压力容器や原子炉炉内構造物（炉心シュラウド、上部格子板、炉心支持板等）に用いられている Ni 基 600/182 合金においても SCC が発生している。図 2-5⁸ にインコネル 600/182 の SCC 感受性に及ぼす腐食電位の影響について示す。腐食電位 0mV (vs SHE) 以上で SCC 感受性が大きくなるのが分かる。ここで、BWR 冷却水環境について述べておくと、プラント運転時の冷却材の温度は約 280℃、圧力は 70kgf/cm²、電気伝導率は 1μS/cm (25℃)、塩素イオンは 0.1ppm 以下、pH は 5.6～8.6 (25℃) である⁹。BWR 冷却水環境は溶存酸素が～0.2ppm となっている¹⁰。

2-2) 電気化学ノイズの研究の現状

電気化学ノイズとは元々電極電位や電流などの電気化学信号に重畳する文字通り“雑音”であると思われていた。しかしながら、測定計の雑音レベルをいくら低減しようとしても観察される場合があることから¹¹、認識が改められ、電気化学反応を反映する有効な信号として注目されるようになった。

これまでの研究で計測・解析されている電気化学ノイズはいずれも腐食電位の振動あるいは試験片と対極の間の短絡電流である。

平滑材を用いた高温水中低ひずみ速度試験において電気化学ノイズを計測・解析する試みとしては 3 例の報告がある^{12,13,14}。Andresen ら¹⁴ は、288℃純水中で鋭敏化ステンレス鋼丸棒試験片の低ひずみ速度試験 ($\sim 3 \times 10^{-7}$ /s) を行い、短絡電流及び腐食電位の双方を測定している。ただし、割れ現象と直接関係ないと思われるベースライン電流の変動が大きかったため、短絡電流信号と割れ現象との間に有為の関連性を見い出すのは困難と判断し、腐食電位振動と割れ現象との関連性について

検討している。5 分間の電位変動の標準偏差の変化を試験中の荷重履歴と重ねて表したものを図 2-6¹⁴ に示す。荷重履歴との対応関係から、割れの発生・進展と電位変動標準偏差の高い領域と一致する推察している。Stewart ら¹² 及び渡辺ら¹³ はそれぞれ、288℃純水中でオーステナイト系ステンレス鋼丸棒試験片の低ひずみ速度試験 ($\sim 10^{-6}$ /s) を行い、その過程での短絡電流の変動を観測している。両者により計測された短絡電流の波形を図 2-7 に示す。それらの特徴はよく一致している。すなわち、(1) アノード方向への電流スパイクであること、(2) 数秒程度の早い立ち上がりと 100～1000 秒程度の比較的長い減衰時間を持つこと (3) 電流振動は両者とも降伏点以降でのみ観察されること、などである。これらの特徴は、滑りによる皮膜の破壊と新生面の露出／新生面の活性溶解／皮膜の再不働態化という滑り溶解型のプロセスによく対応することから、割れ機構が滑り溶解型機構であるとの見解で両者とも一致している。

PWR1 次水模擬環境中での電気化学ノイズを計測・解析する試みとしては 1 例のみの報告がある。Nieuwenhove¹⁵ は PWR1 次水模擬環境中(300℃, 16.0MPa)での鋭敏化ステンレス鋼の茶筒状試験片に内側から加圧して応力を加えていった時の電位振動を計測している。図 2-8 にその結果を示す。降伏点以降において電位振動の発生が認められるが、割れとの関連性については述べられていない。

今後は、電気化学ノイズと割れ現象の対応関係を直接的かつ定量的に明らかにすることが必要である。

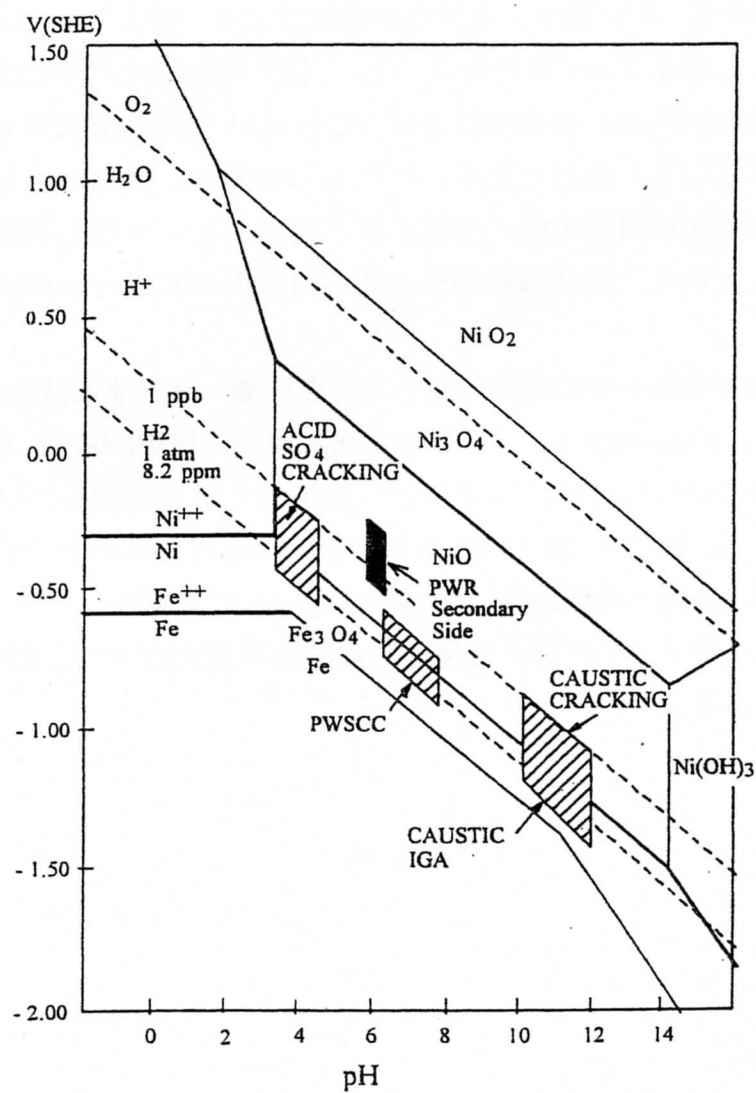


図 2-1) 600 合金の PWSCC 発生の電位-pH 領域²

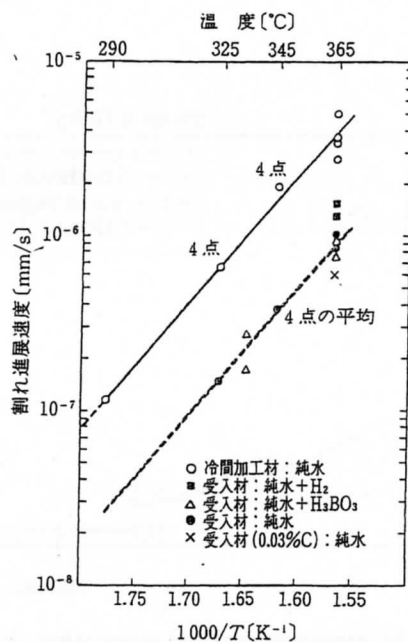


図 2-2) 600 合金の PWSCC 感受性に及ぼす温度の影響⁴
(SSRT 試験結果)

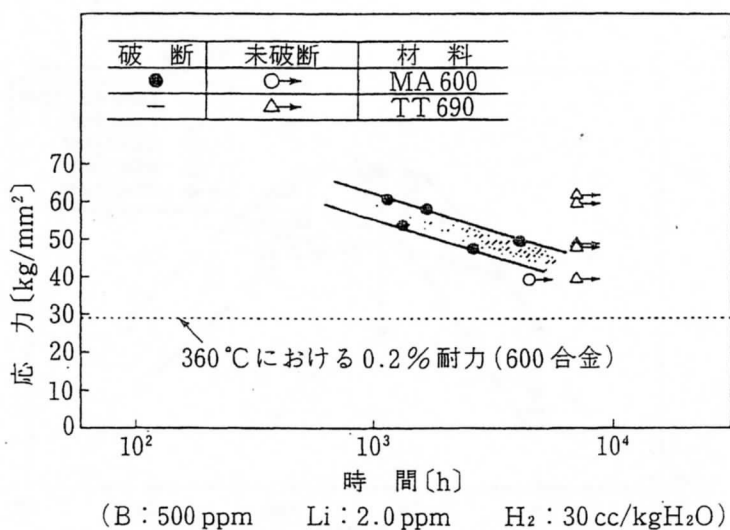
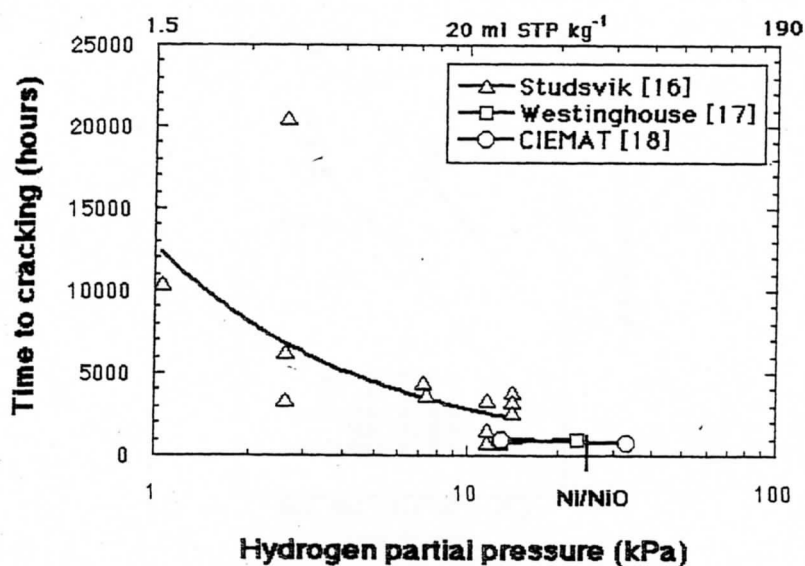
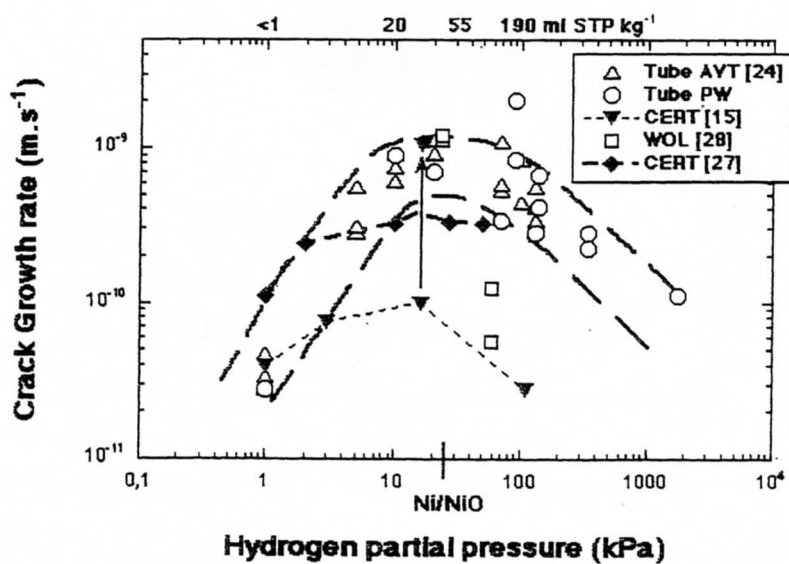


図 2-3) 600 合金の PWSCC 感受性に及ぼす応力の影響⁵
(360°C定荷重試験結果)



(a) き裂発生に及ぼす水素分圧の影響



(b) き裂進展速度に及ぼす水素分圧の影響

図 2-4) 水素分圧と割れ感受性⁷

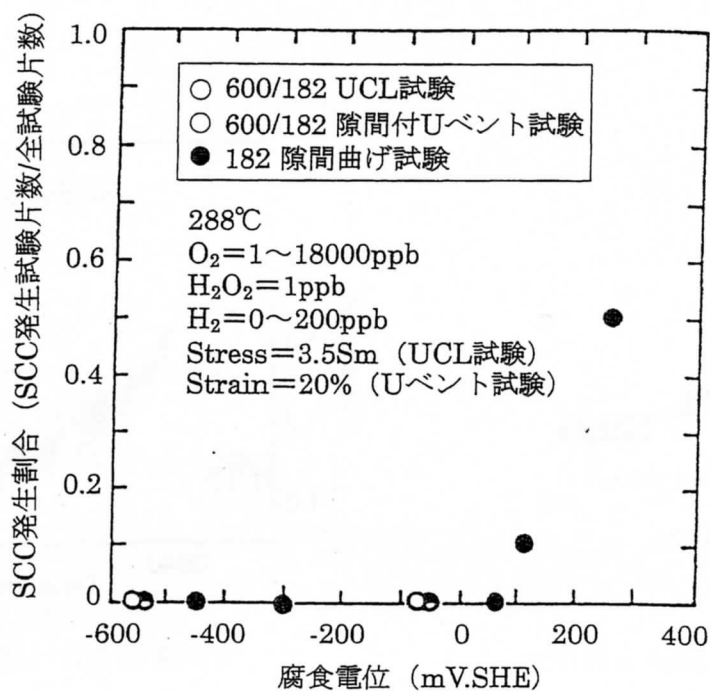


図 2-5) 600 合金の SCC 感受性に及ぼす腐食電位の影響⁸

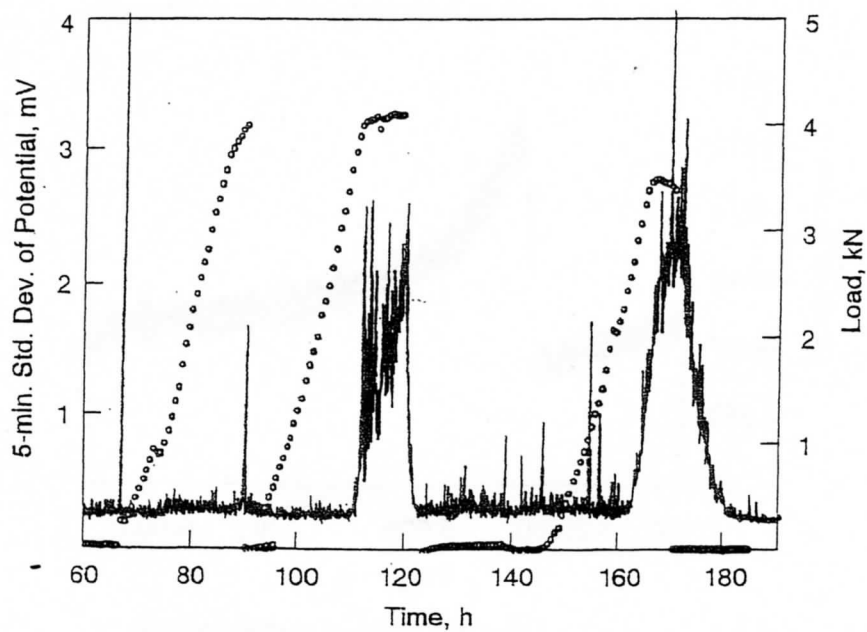
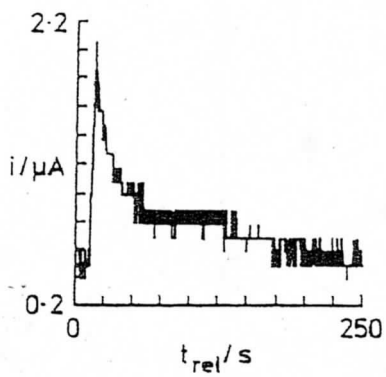
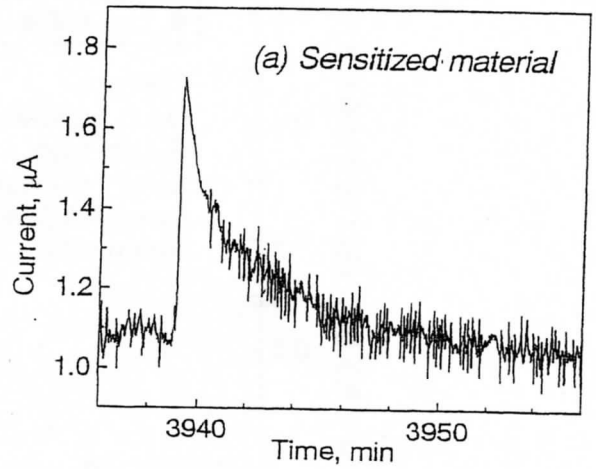


図 2-6) SSRT における腐食電位振動の標準偏差の推移と荷重履歴¹⁴



(a) Stewart らによる計測例¹²



(b) 渡辺らによる計測例¹³

図 2-7) 割れに伴って観測された短絡電流振動の例

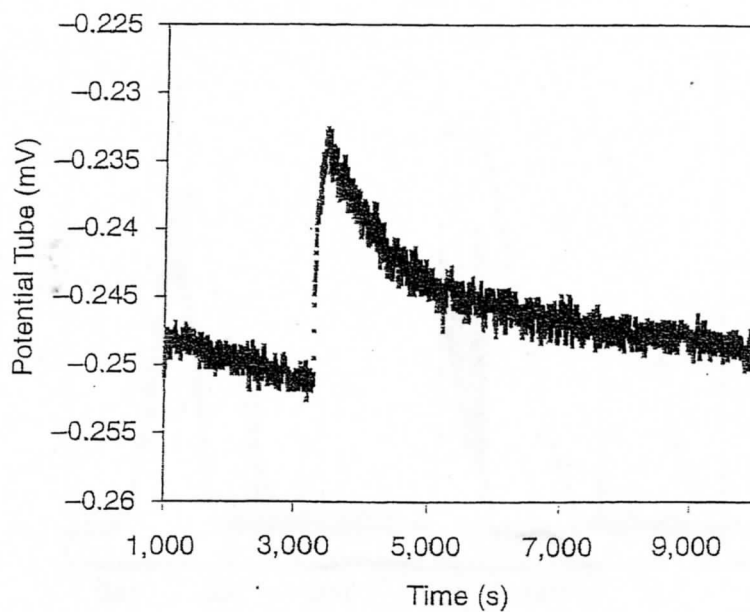


図 2-8) PWR1 次水模擬環境中での電位振動¹⁵

第2章 参考文献

- ¹ H. Coriou, L. Grall, Y. Le Gall and S. Vettier : Third Metallurgy Conference on Corrosion, Saclay, (1959), North Holland Publishing Co. , Amsterdam, p. 161
- ² P. M. scott, P. Combrade : In Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Vol. 1, August (1997), p. 65
- ³ 日本原子力学会編：原子力水化学ハンドブック（コロナ社），p.125
- ⁴ R. Bandy, D. Van Rooyen, Corrosion, 40(1984), p. 425
- ⁵ T. Yonezawa, N. Sasaguri, K. Onimura : 1988 JAIF Internal. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, 2(1988)
- ⁶ 日本原子力学会編：原子力水化学ハンドブック（コロナ社），p.129
- ⁷ T. Cassagne, B. Fleury, F. Vaillant, O. de. Bouvier and P. Combrade :
In Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 1 (1997), p.307.
- ⁸ 斉藤宣久、鈴木俊一ほか：第40回腐食防食討論会（1993）,pp. 171-174
- ⁹ 日本原子力学会編：原子力水化学ハンドブック（コロナ社），pp.116-118
- ¹⁰ 原子力安全研究協会編：軽水炉燃料のふるまい 第4版（1998）,p. 325
- ¹¹ 水流 徹：第113回 腐食防食シンポジウム資料（1997）, p. 1
- ¹² J. Stewart, D. B. Wells., R. Davidson, P. M. Scott, D. E. Williams:
Corros. Sci., 33, (1992), p.73
- ¹³ 渡辺豊、木村史貴、庄子哲雄：材料と環境, Vol. 45(1996), p.667
- ¹⁴ P. M. Andressen, P. W. Emigh, J. Hickling, D. F. Taylor, J. M. Burger, R. M. Horn, R. M. Horn, R. Pathania : In Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Vol. 2, August (1997), p. 622
- ¹⁵ R. Van Nieuwenhove: Corrosion, 56, (2000), p.161

第 3 章 試験方法

3-1) はじめに

本研究では高温高压水中での低ひずみ速度試験 (SSRT) 中での電気化学ノイズを測定するために、水質調整ループを持つ循環式オートクレーブを設計、製作した。本章では供試材と試験片、試験装置、試験手順及び試験条件について述べる。

3-2) 供試材と試験片

本研究に供した Ni 基 600 合金 (材料 ID: J611 と J613) の化学組成を表 4-1 に、熱処理方法を表 4-2 に、機械的特性を表 4-3 に、微視組織を図 3-1 に示す。また、図 3-1 は結晶粒界を観察するために、80m LH_3PO_4 + 10m LH_2O , 4V 中で 70 秒、その後、95%エタノール+5% HNO_3 , 3V 中で 60 秒電解エッチングしたものである。J611 は 1175°C で 2 時間溶体化処理を施した後、水冷し、その後 600°C で 24 時間鋭敏化処理を施したものであり、粒径はおよそ 350~490 μm である。また、粒界に連続的に炭化物が析出しており、粒内にも炭化物がランダムに析出している。J613 は 1175°C で 2 時間溶体化処理を施した後、炉冷されたものであり、粒径はおよそ 360~620 μm である。また、粒界に連続的に炭化物が析出しており、J611 に比べて粒内への炭化物の析出は少ない。この材料から図 3-2 に示すように、ゲージ部直径 3mm、ゲージ部長さ 25mm の丸棒試験片を作製した。ゲージ部を炭化ケイ素研磨紙 #600、#1000、#1500 の順に軸方向に研磨し、蒸留水、アセトンで洗浄した後、試験に供した。

3-3) 試験装置

本研究で設計、使用した試験装置の模式図を図 3-3 に、写真を図 3-4 にそれぞれ示す。本装置は SSRT 試験用オートクレーブを含む高温高压水ループと溶存酸素測定用のループから成っている。

予め作製した試験溶液を SUS304 製循環式リザーバタンク (50L) に入れ、水素ガスを導入パイプからバブリングする。この水素ガス導入パイプはリザーバタンクの底まで達しており、水素ガスが水面に達するまでに時間をかけて試験溶液と良く混ざるよう工夫されている。リザーバタンクには圧力計を設置してあり、気相部圧

力を $0.6 \sim 0.7 \text{ kgf/cm}^2$ に維持するために流量調節バルブで調節した。因みに試験に使用する純水は水道水を蒸留したのちイオン交換された高純度水を用いている。

試験溶液の循環にはマグネットギヤポンプ（中央理化製、 $\text{Max} 300 \text{ mL/min}$ ）を用い、高圧用シングルダイヤフラムポンプ（富士ポンプ製、容量 5 L/h 、 $\text{Max} 250 \text{ kg/cm}^2$ ）と背圧弁（AKICO 製、圧力制御 $40 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ ）を用いることにより試験部の圧力を上げることが出来る。シングルダイヤフラムポンプの性質上試験溶液の圧力が変動するため、シングルダイヤフラムポンプの直後に圧力調整型アキュムレータ（AKICO 製、容量 500 cc ）を設置した。さらに背圧弁の擾乱による突発的な圧力降下及びそれに起因した流速変動の影響が上流のオートクレーブまで及ぶことを防止するために背圧弁の直前にもう 1 つ圧力調整型アキュムレータ（AKICO 製、容量 1 L ）を設置した。その結果、圧力変動を 0.03 kgf/cm^2 （流量 $20 \sim 30 \text{ mL/min}$ ）まで押さえることが出来ている。オートクレーブ出口側のアキュムレータ直前にアナログ出力可能な圧力計を設置しているので、オートクレーブ出口側の圧力変動を記録することが出来る。

オートクレーブでの昇温を最小限に押さえるために 2 重コイル式熱交換機を設置し、予熱器としてマントルヒータ（容量 400 W ）と電気炉（容量 3 kW ）をオートクレーブ入口直前に設置した。さらに、オートクレーブ外壁とフランジにシースヒータ（容量 1.86 kW ）とバンドヒータ（容量 350 W ）をそれぞれ巻き付けて試験温度 340°C を実現している。試験部の温度は SUS316 製のシース熱電対によって測定され、その先端が試験片中央部の直近に位置するように取り付けられている。

SSRT 試験機は定回転速度のモータ（オリエンタルモーター製、出力 4 W ）、ヘリカル減速機、減速用ギアボックス及びロードセル（共和電業製、定格 2 トン ）を組み合わせることに様々なひずみ速度を実現することができる。本研究ではひずみ速度 $3.33 \times 10^{-7} / \text{s}$ で試験した。

各装置（全て禁油使用）は SUS316L 製のパイプ（外径 6 mm 、肉厚 1 mm ）で連結されており（一部に外径 $1/8$ インチのパイプ使用）、試験片とオートクレーブがアースを介して短絡しないように、配管の一部に絶縁用のサーモプラスチックチューブを用いている。

3-4) 試験手順

まず、前述したように研磨した試験片をオートクレーブに設置する。試験片設置図を図 3-5 に示す。試験片上部はオートクレーブ内側上部に取り付けられたチャッ

クに引っ掛けてあり、試験片下部は SSRT 用のロッドをねじ込んである。ロッドはオートクレーブ外部に突き出させて治具に取り付ける。チャックと試験片の間に安定化ジルコニア管 ($\text{MgO}2.8\%$ 、 $\phi 9 \times \phi 13 \times 3\text{mm}$) と酸化ジルコニアスペーサーを挟むことにより電氣的絶縁を確保している。

厚さ 0.04mm のインコネル 600 の箔を対極として試験片ゲージ部周辺に設置した。対極は絶縁用の安定化ジルコニア ($\text{MgO}2.8\%$ 、 $\phi 4 \times \phi 6 \times 13[8]\text{mm}$ を竹割りにしたもの) を挟んでゲージ部を包むように取り付けられている。ゲージ部表面と対極の距離は約 1.5mm であり、試験片に対して表面積は 3 倍である。対極には多数の小孔 ($\phi 1.2\text{mm}$) が開けられており、ゲージ部近傍で環境溶液の停滞が生じないように配慮されている。対極にはインコネル 600 ワイヤ ($\phi 0.55\text{mm}$) がスポット溶接されており、オートクレーブ内の高温部では電氣的絶縁用に安定化ジルコニア管 ($\text{CaO}5.5\%$ 、 $\phi 1 \times \phi 2 \times 5\text{mm}$) をビーズ状にインコネル 600 ワイヤを被覆してある。圧力平衡型外部参照電極 (東伸工業製、 Ag/AgCl , 0.1M KCl) をオートクレーブに接続する参照電極ホルダと、対極に溶接したワイヤをオートクレーブの外側に導く対極ホルダにはそれぞれ冷却シールドを設置してあり、O リングやシーラントなどの高圧シール部と Ag/AgCl 電極を高温の熱から保護している。

次に試験溶液を循環させてループ内のエアを確実に抜いてから昇圧を開始する。溶存酸素が 5ppb 以下になり、試験片の腐食電位が十分に落ちてから昇温を開始する。因みに SSRT 試験中の溶存酸素は 1ppb 以下となる。溶存酸素の計測には溶存酸素計 (オービスフェアラボラトリーズ製) を用いてその場計測をしている。

試験片の腐食電位の測定には圧力平衡型外部参照電極 (Ag/AgCl , 0.1M KCl) を基準としてエレクトロメーターで値を読み取る。さらに、試験片と対極を無抵抗電流計 (MATELECT 製、入力抵抗 0.1Ω) を介して短絡し、両極間の短絡電流を測定する。SSRT 開始前は短絡電流、腐食電位、試験部温度、オートクレーブ出口側の圧力をチャート付きデジタルレコーダー (東亜電波工業製) にサンプリング周期 2Hz で記録し、十分に安定してから、SSRT を開始する。ただし、無抵抗電流計の出力信号は 2Hz のローパスフィルタを介してデジタルレコーダーに入力される。SSRT 開始後は温度の変わりに荷重をデジタルレコーダーに記録する。SSRT 終了後は試験片を取り出し、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて試験片を観察する。

3-5) 試験条件

SSRT 試験は全部で 4 試験行った。それぞれの試験条件を表 3-4 にまとめて示す。

試験 1 は PWR1 次水を模擬した環境であり、この試験でのみ J611 を使用した。この試験では一般的な高温高圧水ループを使用した試験である。すなわち、オートクレーブ出口側のアキュムレータやラインフィルタを設置していないループでの試験である。340℃まで昇温した後、4 日間そのまま保持してから SSRT を開始し、ひずみ約 21%で試験を中止した。

試験 2 はオートクレーブ出口側のアキュムレータやラインフィルタを設置して試験を行った。試験溶液の電気伝導率を $135\mu\text{S}/\text{cm}$ (25℃) に増加させて行った。340℃まで昇温した後、6 日間そのまま保持してから SSRT を開始し、ひずみ約 28%で試験を中止した。

試験 3 は試験 2 同様に試験溶液の電気伝導率を $135\mu\text{S}/\text{cm}$ (25℃) に増加させて行った。340℃まで昇温した後、4 日間そのまま保持してから SSRT を開始し、ひずみ約 24%で試験を中止した。

試験 4 は試験溶液の電気伝導率を $201\mu\text{S}/\text{cm}$ (25℃) に増加させて行った。この実験では流量を 35-40mL/min にして試験している。他の実験では 50mL/min で試験している。340℃まで昇温した後、8 日間そのまま保持してから SSRT を開始し、ひずみ約 17%で試験を中止した。

3-6) まとめ

340℃/ ~18.5MPa の高温高圧水環境下での割れ試験における電気化学ノイズ測定を目的として製作した試験装置ならびに供試材、試験条件について述べた。

表 3-1) 600 合金 (J611&J613) の化学組成 (wt%)

Ni	Cr	Fe	Ti	Si	Mn	Al	Mo
75.45	15.24	7.81	0.36	0.31	0.25	0.17	0.11

Cu	C	Nb	P	N	B	O	S
0.10	0.055	0.014	0.008	0.0077	0.0019	0.001	<0.001

表 3-2) 600 合金 (J611 & J613) の熱処理方法

材料	溶体化処理	冷却方法	鋭敏化処理
J611	1175℃×2h	水冷	600℃×24h
J613		炉冷	-

表 3-3) 600 合金 (J611 & J613) の機械的特性

材料	温度	0.2%耐力(MPa)	引張り強度(MPa)	伸び率 (%)
J611	室温	203	566	55.3
	320℃	175	511	68.4
J613	室温	162	538	47.0
	320℃	122	493	54.3



100 μ m

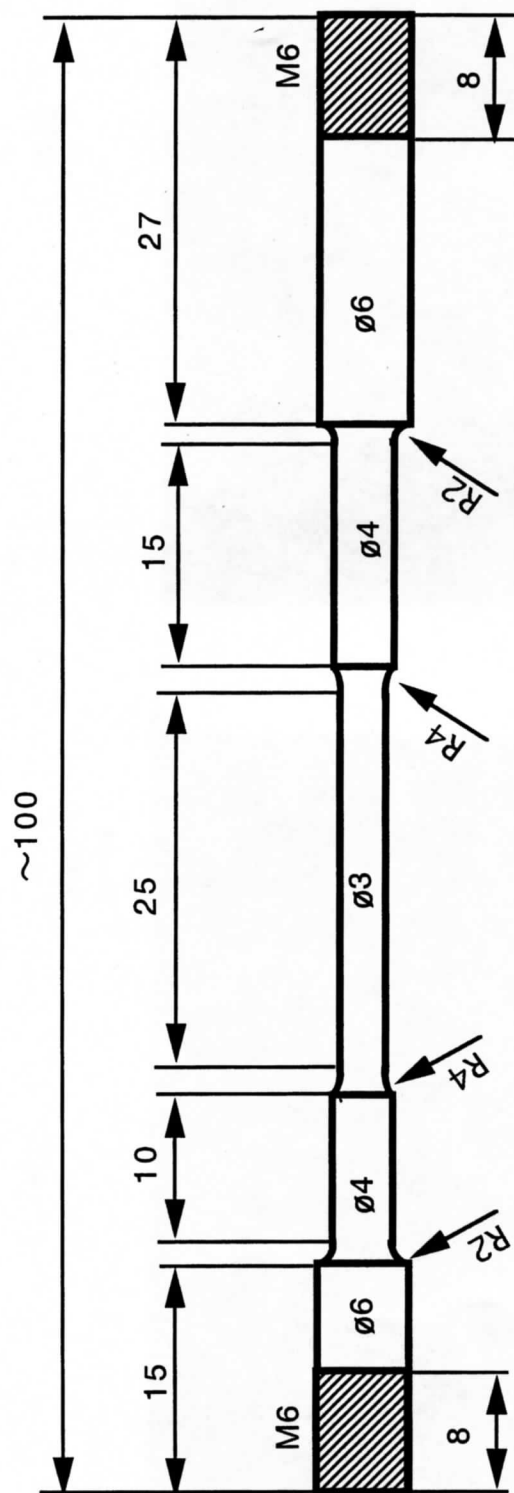
J611



100 μ m

J613

図3-1)600合金の微視組織



:mm

S=2/1

図3-2) 試験片

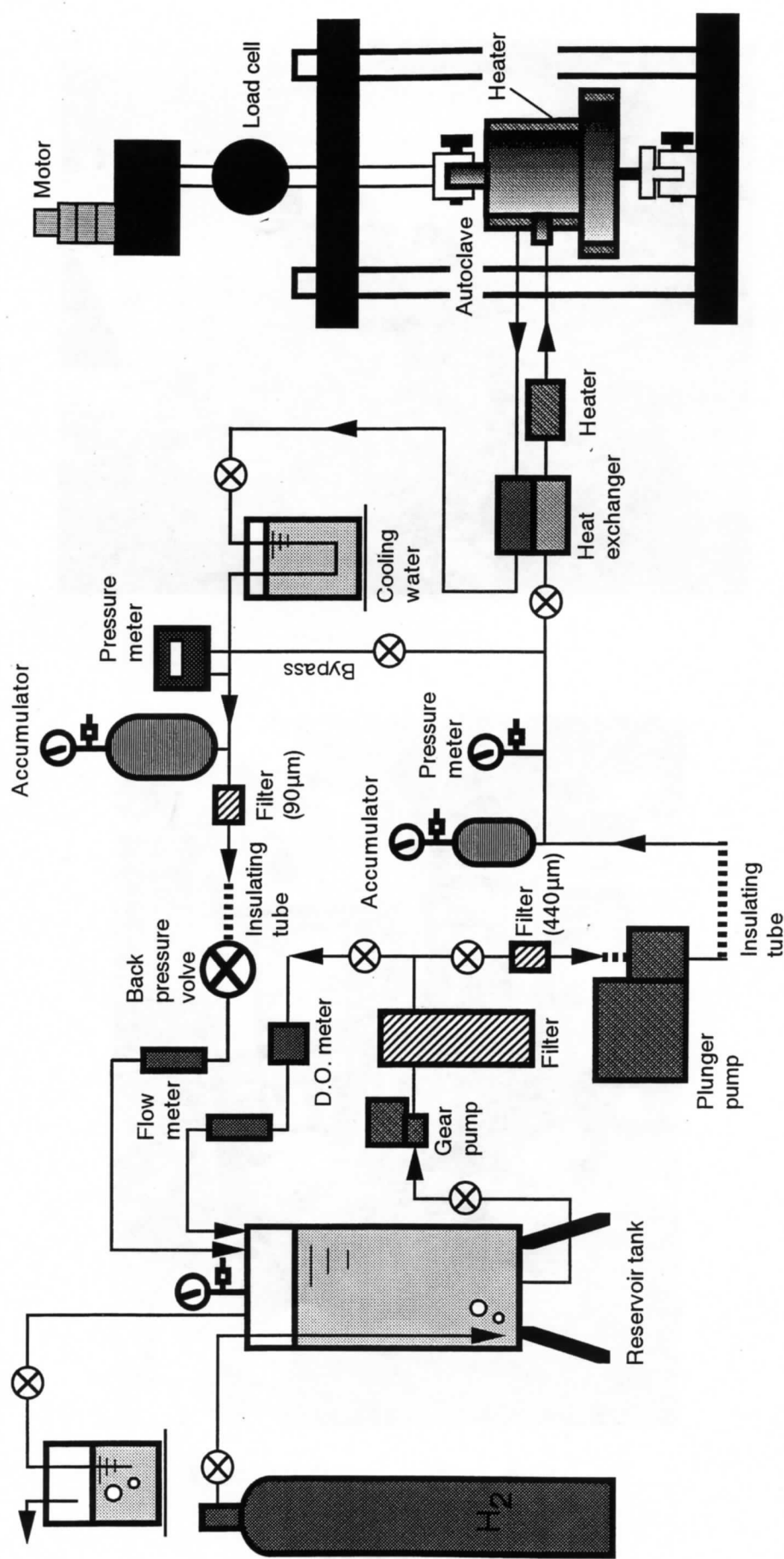
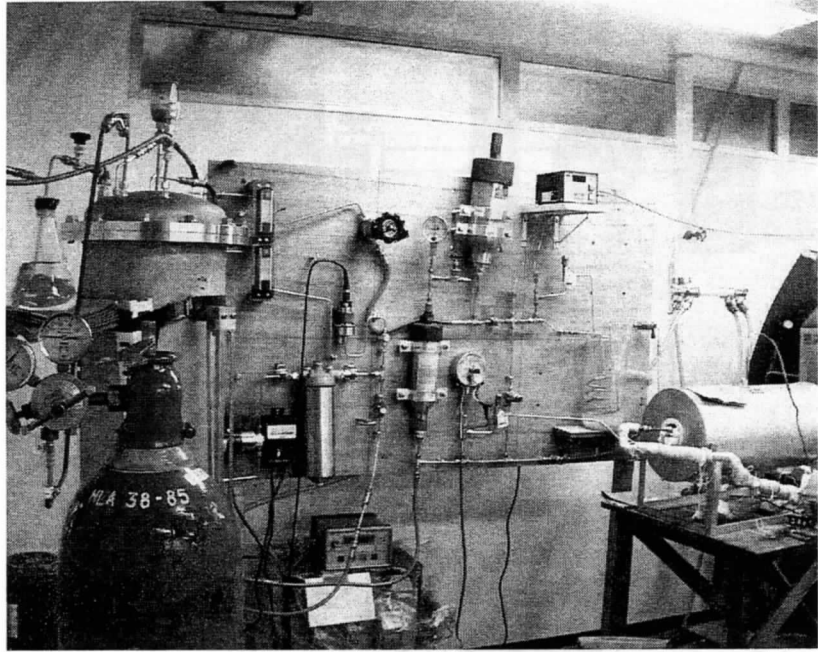
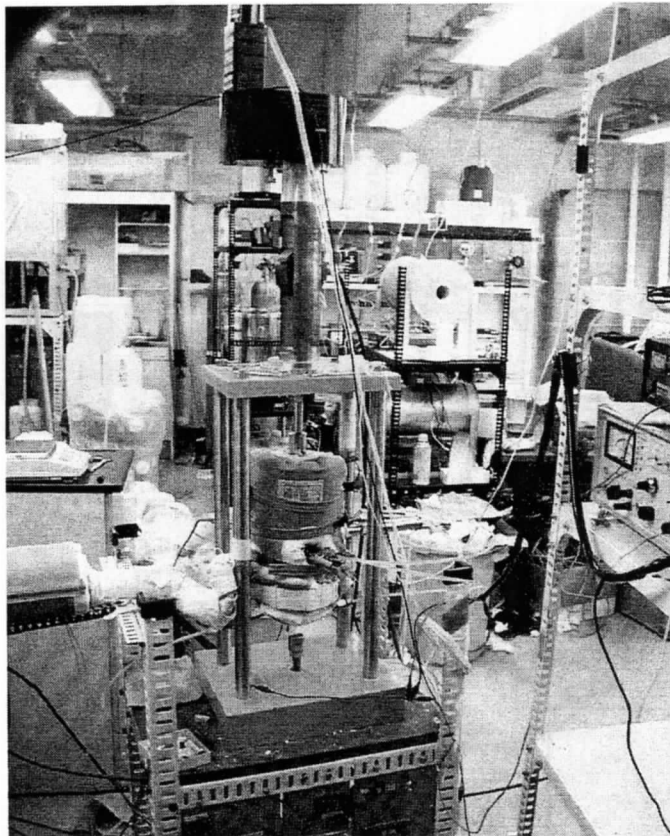


図3-3) 試験装置模式図



(a)高温高圧水ループ



(b)オートクレーブと SSRT 試験機

図 3-4) 試験装置

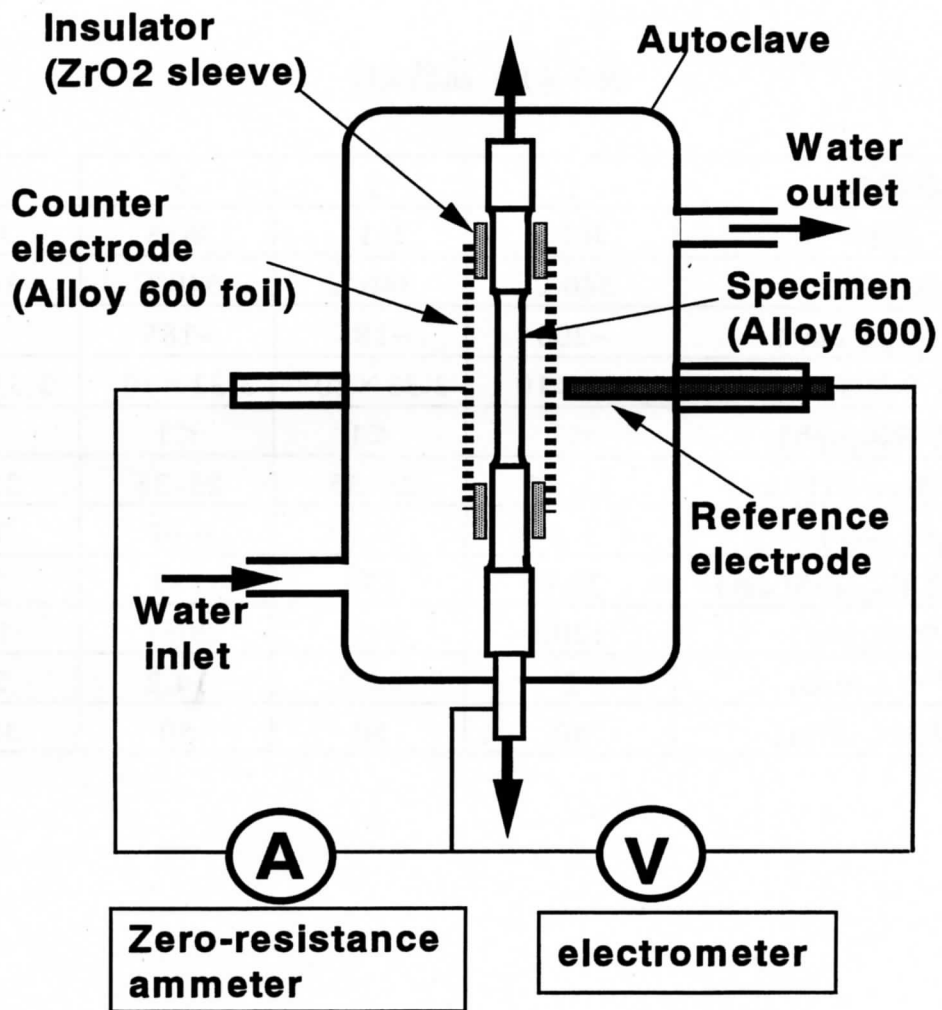


図3-5) 試験片設置模式図

表 3-4) 試験条件

試験 No	1	2	3	4
試料	J611	J613	J613	J613
温度(°C)	340°C	340°C	340°C	340°C
圧力(kgf/ cm ²)	~200	~185	~185	~185
ひずみ速度(/ s)	3.33×10^{-7}	3.33×10^{-7}	3.33×10^{-7}	3.33×10^{-7}
溶存酸素(ppb)	<1	<1	<1	<1
溶存水素(cc STP/ kg)	25-35	25-35	25-35	25-35
pH _{25°C} (-)	6.4	6.9	6.92	7.02
電気伝導率 _{25°C} (μS/ cm)	20.9	135	135	201
ホウ素(ppm)	1200	2051	2051	1923
リチウム(ppm)	2	14.2	14.2	22.6
流量(m L/ min)	50	50	50	35-40

第4章 結果及び考察

4-1) はじめに

本章では、PWR 1 次系模擬水質およびそれをベースとして電気伝導度を上げた高温高压水中での 600 合金の低ひずみ速度試験における割れ挙動およびその過程で観測された電気化学的過渡信号（電気化学ノイズ）の特徴を述べ、両者の関係を考察する。実験結果の主要な項目は表 4-1 にまとめて示されている。

4-2) 低ひずみ速度試験による割れ挙動

4 つの試験はいずれの試験も $340^{\circ}\text{C}/18.5\text{MPa}$ の条件の高温高压水環境において同一のひずみ速度 ($3.33 \times 10^{-7} \text{ /s}$) で行われたものである。実験 1 は加圧水型軽水炉の 1 次冷却水環境を模擬した水質条件であるが、実験 2 ～ 4 は電気化学ノイズ計測感度の向上を図るため、大幅な pH シフトを避けつつ水酸化リチウムとホウ酸の濃度を増加させて電気伝導度を上げた条件を採用した。河村ら¹の計算結果に依れば、実験 2 および 4 の水質は高温 (335°C) での pH がおよそ 8.2、実験 3 の水質では同じくおよそ 8.0 と推定されている。実験 1 で採用したような標準的な PWR 1 次系水質での高温 pH がおよそ 7.5 であることから、本実験の高電導度水質は pH の観点からは標準的 1 次系水質とかけ離れたものではない。いずれの試験も貯留槽内を水素により脱気・加圧することにより酸性性の低い環境を実現した。各試験についての SSRT 中の応力—ひずみ曲線が図 4-1 に示されているが、顕著な違いはなく、いずれも応力低下が生じる前に試験を終了した。

いずれの試験においても粒界割れが発生した。図 4-2～図 4-5 に各々試験片 1 ～ 4 の SSRT 後の表面の SEM 像を示す。割れは主として粒界に沿ったものであったが、いずれの試験においても一部に粒界を起点として粒内に進展した割れが観察された。図 4-3(c)、図 4-5(c)から判るように、割れは比較的大きく開口しており、き裂先端は溶解による鈍化とも推察される形状を有していた。また、電気伝導度が最も高い条件であった実験 2 および実験 4 では、一部に食孔が観察された（図 4-3(d)および(e)）。なお、この両者よりも電導度の低い実験 1 および 3 においては食孔は発見されなかった。

実験 3 の試験片について、SSRT 後の表面をレーザーラマン分光により分析したデータが図 4-6 である。スペクトルは計測部位によって異なるが、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の存在が確認された。この結果は、本試験条件において 600 合金中の主要金属元素がいずれも酸化されることを意味している。またこれは、

電位—pH 図²上での熱力学的安定相の予測結果とも一致する。

4-3) 観測された電気化学的過渡信号（電気化学ノイズ）と割れおよび局部腐食との関係

実験1の引張り試験中に観測された電流および電位振動の例を系の圧力モニタと併せて図4-7に示す。本論文中的この種の図において、電流の極性は試験片上でのアノード電流が正となるように表示されている。スパイク状の過渡的なカソード電流が観測され、それと同期して電位にも卑方向への振動が現れている。系の圧力変動に注意してみると、これらの過渡信号はいずれも、ごく僅かではあるがシャープな圧力ドロップと一致していることが判る。これらの圧力変動は背圧弁側での擾乱に誘起されたものであり、過渡的な圧力降下に伴ってオートクレーブを含むループ上流側では、下流に向かう流速が一時的に上昇することになる。この流速変動に対応して電流および電位が急変したものと判断された。このような圧力変動およびそれに誘起された電流・電位振動は、電気化学ノイズ計測以外の通常の高圧高温水中での材料試験では問題にならない程度の微弱なものである。なお、実験2以降では、背圧弁側での圧力変動の影響がオートクレーブに及ぶのを防止するため、背圧弁のすぐ上流にもアキュムレータを設置した。この対策によって、背圧弁側の圧力変動（本質的には流速変動）に誘起された電流・電位の振動は消失した。

圧力ドロップに同期した電気化学振動以外には特徴的な信号を見いだすことは出来なかった。常時観測されるバックグラウンドノイズのレベルは電流でおよそ0.5 μ A程度、電位で0.5mV程度であり、このレベル以下の強度の信号の有無については明らかに出来なかった。バックグラウンドノイズの主たる原因は、ヒータ等からの外来の電磁氣的ノイズではなく、高圧ポンプ由来の脈流である。図4-8に示されるように、プランジャー型高圧ポンプの吐出周期に同期して微弱な圧力変動が観測されるが、電流もこれに一致した周期で振動を繰り返している。すなわち、高圧ポンプの吐出・吸込に合わせてループ内の高温水が流動・停止を繰り返すため、電極反応の拡散限界電流が変動し、電流・電位に振動が現れたものと解釈される。

そこで、割れに関わる電極反応電流の捕捉効率を向上させることによりシグナル／ノイズ比を向上させることを意図して、以後は溶液の電気伝導率を上げた水質条件を用いて同様の実験を行った。実験2および4は、ホウ酸濃度を常温での飽和濃度直下まで上げ、pHを中性付近に保つために水酸化リチウム濃度も上げることにより、常温での電気伝導率を200～210 μ S/cmまで上昇させた水質を用いた試験である。この両試験では、図4-9(a)および図4-10(a)に例示さ

れるようにアノード方向への明確な電流スパイクとそれに対応した卑方向への電位振動が観測された。図 4-11 に示されるように、電流および電位振動の多くは引張り試験中の降伏点以降で発生しているが、同じ特徴を持つ信号の一部は強度は低いものの予浸漬中および除荷後の無負荷条件下でも発生していた（図 4-9(b)、図 4-10(b)）。前述したように、両試験片には孔食状の局部腐食が生じていたことから、電流・電位振動の一部は局部腐食に関連するものと判断される。ただし、食孔サイズは最大のものでも直径 $10\mu\text{m}$ 程度であり、半球系の食孔形状を仮定した場合、これの形成に要する電気量はたかだか $10\mu\text{C}$ 以下である。実際の食孔形状には半球よりも深いものもあったが、とくに大きな電流振動については孔食だけでは説明がつかないことから、SSRT 中の大規模なアノード電流スパイクは割れに関連するアノード溶解電流を反映したものであると判断された。

実験 3 では、常温での電気伝導率を実験 2 および 4 よりもやや低い $135\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整した。図 4-12 に示されるように、この試験においても無負荷時のアノード電流が一部観測されたがその強度は小さく、また、試験後の表面には食孔は認められなかった。低ひずみ速度試験中には、実験 2 および 4 に比べれば規模は小さいものの明確なアノード方向への電流スパイクとそれに対応した電位の卑方向への変動が観測された。図 4-13 は観測された信号の一部を拡大したものである。定常圧力下で電流・電位振動が現れていることが判る。観測された電流振動と試験後の表面の観察結果との対比から、この試験におけるアノードスパイクは割れに直接関係したものであると判断された。

4-4) 電気化学的過渡信号の特徴および関連する割れ機構

プランジャー型高圧ポンプを用いた流動条件下では、前述のように脈流に起因したバックグラウンドノイズの影響が大きいため、電流・電位振動波形の解析が困難であった。そこで、低ひずみ速度試験中に圧力・温度を維持したまま一時的にポンプを停止し、電流および電位波形を観測した。観測された波形の例を図 4-14 に示す。電流スパイクはおおまかにはアノード方向への変動であるが、波形のごく初期と終期にはカソード方向への変動が現れていることが判る。機械的あるいは化学的要因で酸化物皮膜が破壊されることにより環境に露出した新生面上では、活発なアノード溶解が生じると同時に、新生面の触媒効果によって水素過電圧が低下してカソード反応（水素発生反応）も促進され得る。すなわち、極性の異なる両反応が新生面上ではほぼ同時に進行したが、その強度はアノード溶解反応が勝っており、減衰の時定数は水素発生反応が大きかったと考え、観測された波形と矛盾しない。この場合、すべり溶解機構と水素

割れ機構の両者が関連し得る割れ機構として支持されることになる。ただし、今回の試験条件において観測されたアノード電流の電気量は、他の系でのすべり溶解機構によるとされている割れ事象において観測された電気量^{3,4}と比較しても大きいことから、すべり溶解機構が働くに十分な規模のアノード溶解が発生していたと推察される。

ところで当該環境は、酸化剤（溶存酸素）濃度が極めて低い環境であり、カソード反応の大半は水素発生によって支えられており、カソード反応の限界電流密度は高くないと考えられる。図 4-14 には電位変動の時間微分が併せて示されているが、微分波形は電流波形と良く一致している。この事実は、アノード反応によって生じる余剰電子の大半が一時的に金属—溶液界面の電気 2 重層に蓄えられたことを意味している。すなわち、カソード反応の限界電流密度が制限されている条件下であっても、すべり溶解のような過渡的なアノード反応は電気 2 重層により充分支持されることを意味している。

4-5) まとめ

本章では、PWR 1 次系模擬水質およびそれをベースとして電気伝導度を上げた高温高圧水中での 600 合金の低ひずみ速度試験を実施し、割れ挙動および観測された電気化学的過渡信号（電気化学ノイズ）の特徴を述べ、割れ機構との関係を考察した。得られた主な知見を列記する。

1. PWR 1 次系模擬水質およびそれをベースとして電気伝導度を上げた高温高圧水中での低ひずみ速度試験において 600 合金に粒界応力腐食割れが発生した。また、電気伝導率を $200\mu\text{S}/\text{cm}$ まで高めた水質条件下では、孔食様の局部腐食が発生した。
2. 電気伝導率を高めた条件下では低ひずみ速度試験中にアノード方向への電流スパイクおよびそれに対応した卑方向への電位振動が観測された。試験後の表面観察結果との対比からこれらの信号は主に割れに関連するものと考えられた。
3. 上記の電流および電位振動波形を詳細に観察した結果、アノード方向への過渡電流とカソード方向への過渡電流が重畳した信号であると判断された。
4. これらは、新生面での活性溶解と新生面の触媒的作用によって促進された水素発生反応であると推察され、すべり溶解および水素割れの両機構の可能性を否定しない結果となった。
5. 標準的な PWR 1 次系水質中での高感度な電気化学ノイズ測定のためには、高圧ポンプ等に由来するループ内の脈流を極力抑制することによりバック

グラウンドの変動を十分に低下させる工夫が必要であり、これが今後の課題として残った。

第4章 参考文献

- ¹ 河村浩孝、私信 (2000)
- ² P. M. scott, P. Combrade : In Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Vol. 1, August (1997), p. 65
- ³ 渡辺 豊, 木村史貴, 庄子哲雄, 材料と環境, 45 (1996), 667-673.
- ⁴ Yutaka Watanabe and Tatsuo Kondo, Corrosion, 56 (2000), 1250-1255.

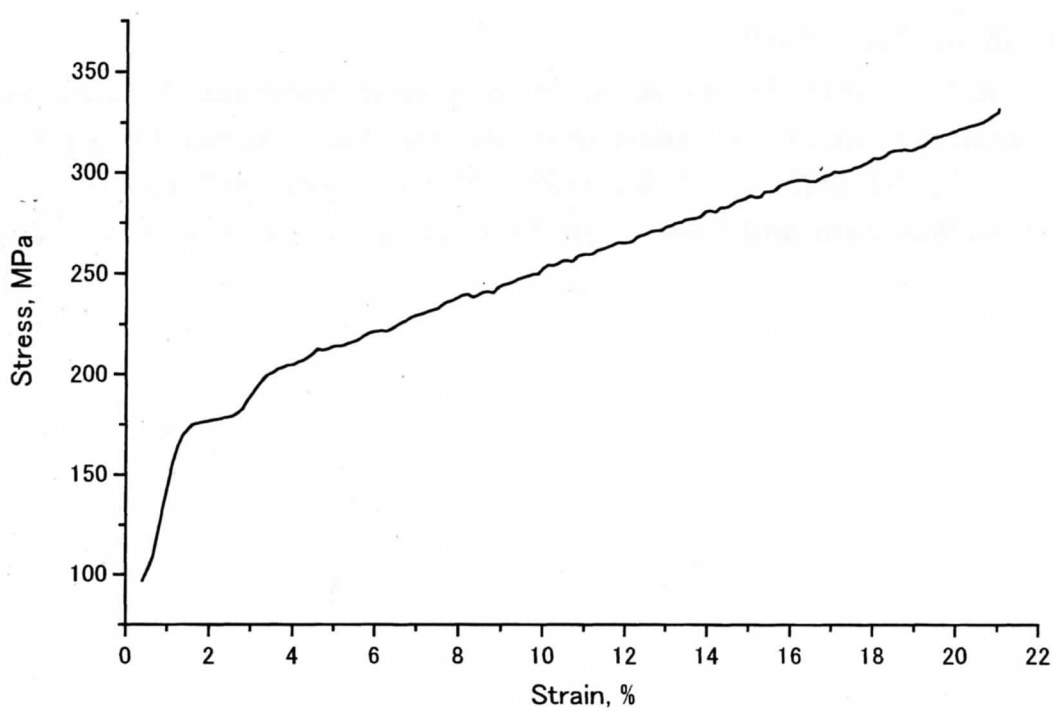


図4-1(a) 応力-ひずみ曲線(試験1)

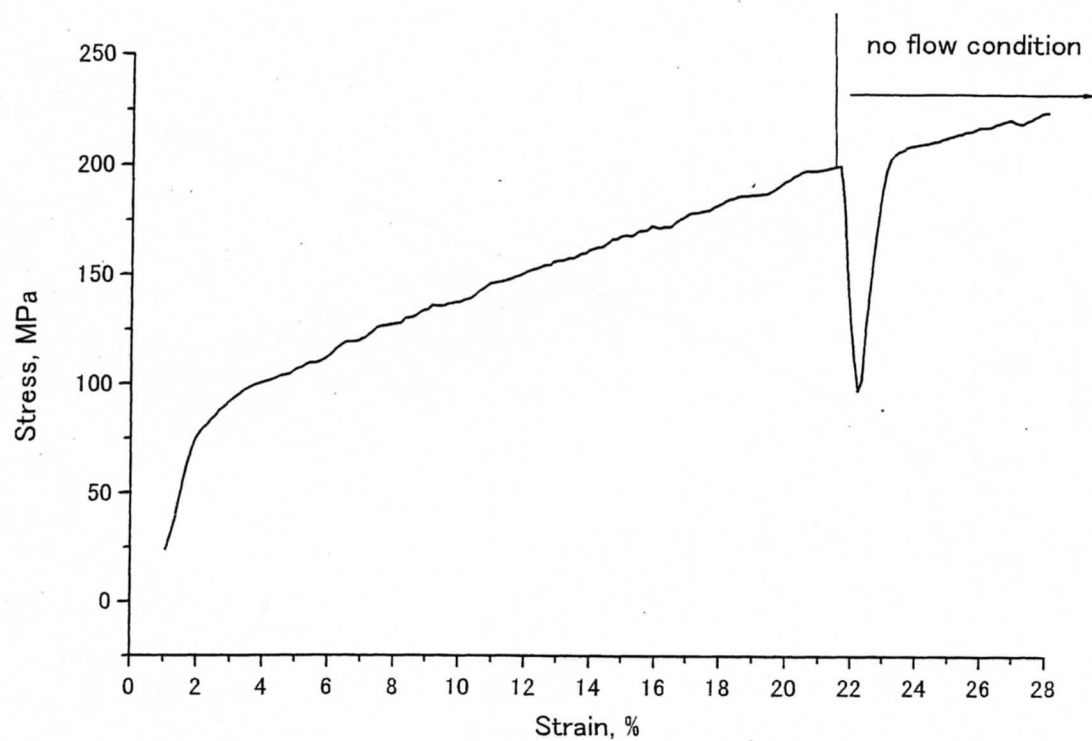


図4-1(b)) 応力-ひずみ曲線(試験2)

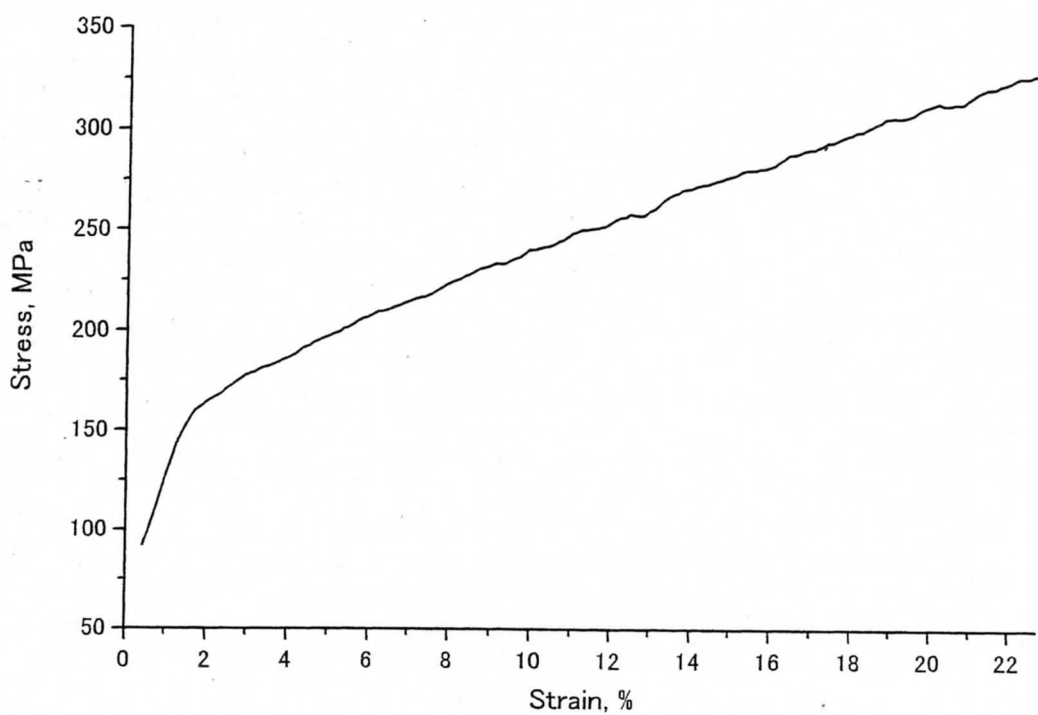


図4-1(c) 応力-ひずみ曲線(試験3)

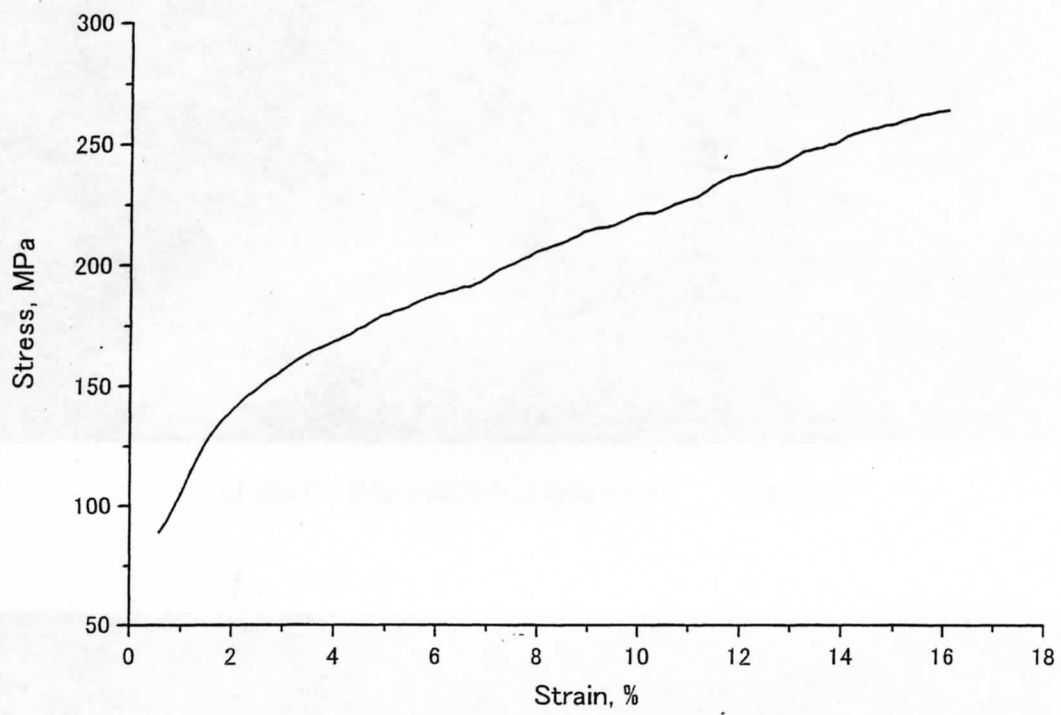


図4-1(d) 応力-ひずみ曲線(試験4)

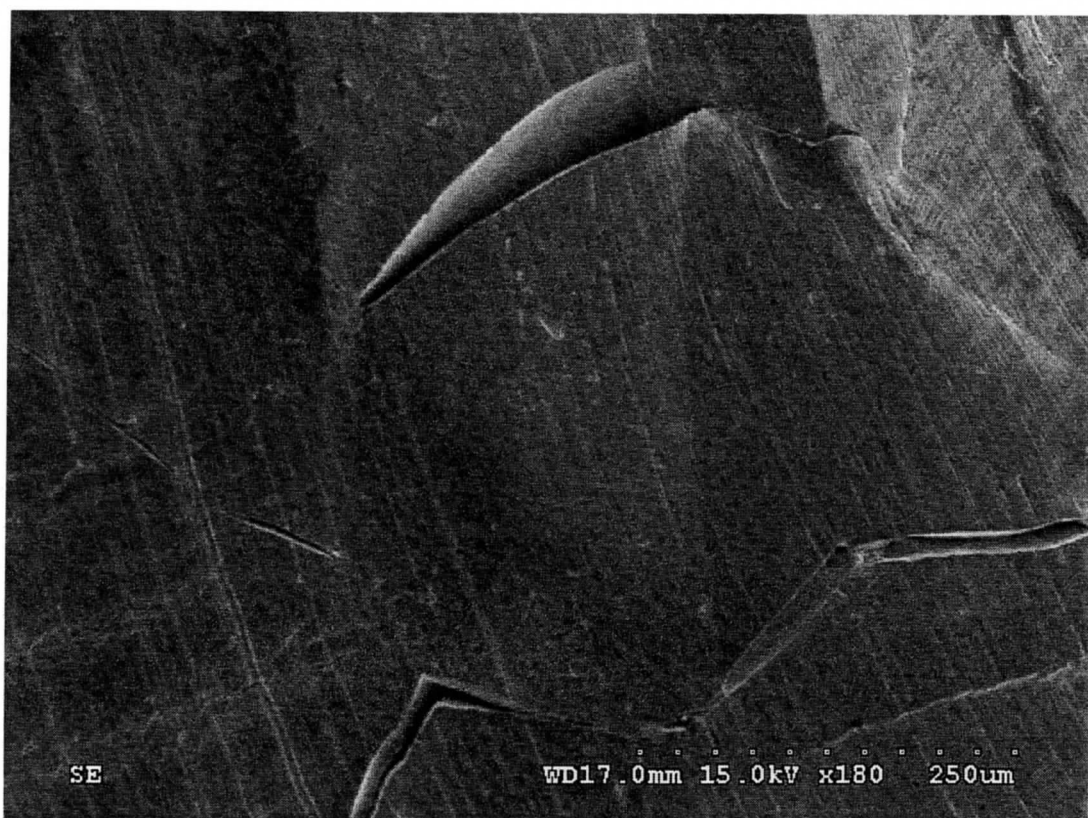


図 4-2(a) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 1)



図 4-2(b) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 1)



図 4-3(a) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 2)



図 4-3(b) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 2)

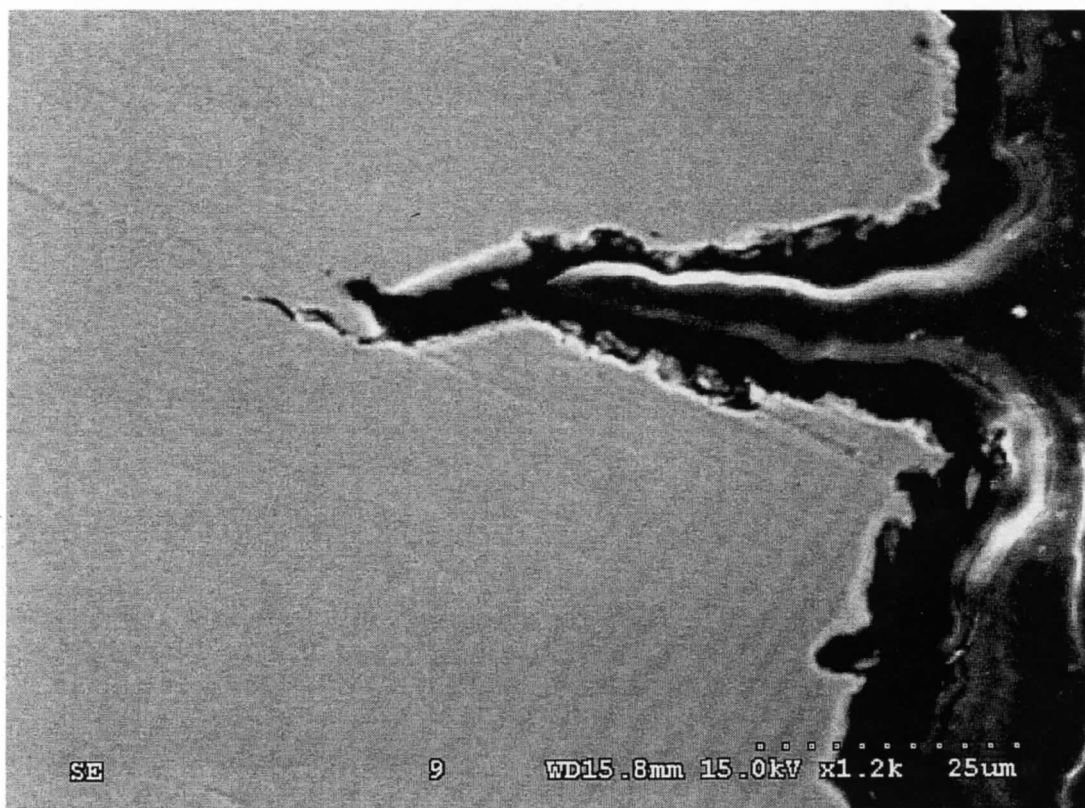


図 4-3(c) SSRT 試験後の試験片断面 (試験 2)

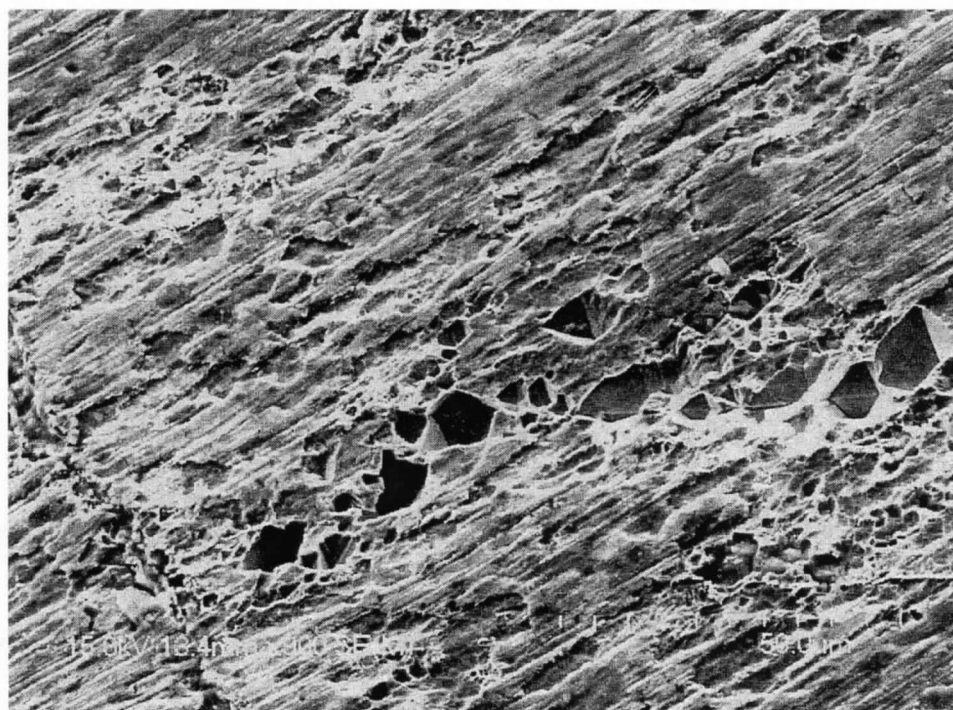


図 4-3(d) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 2)

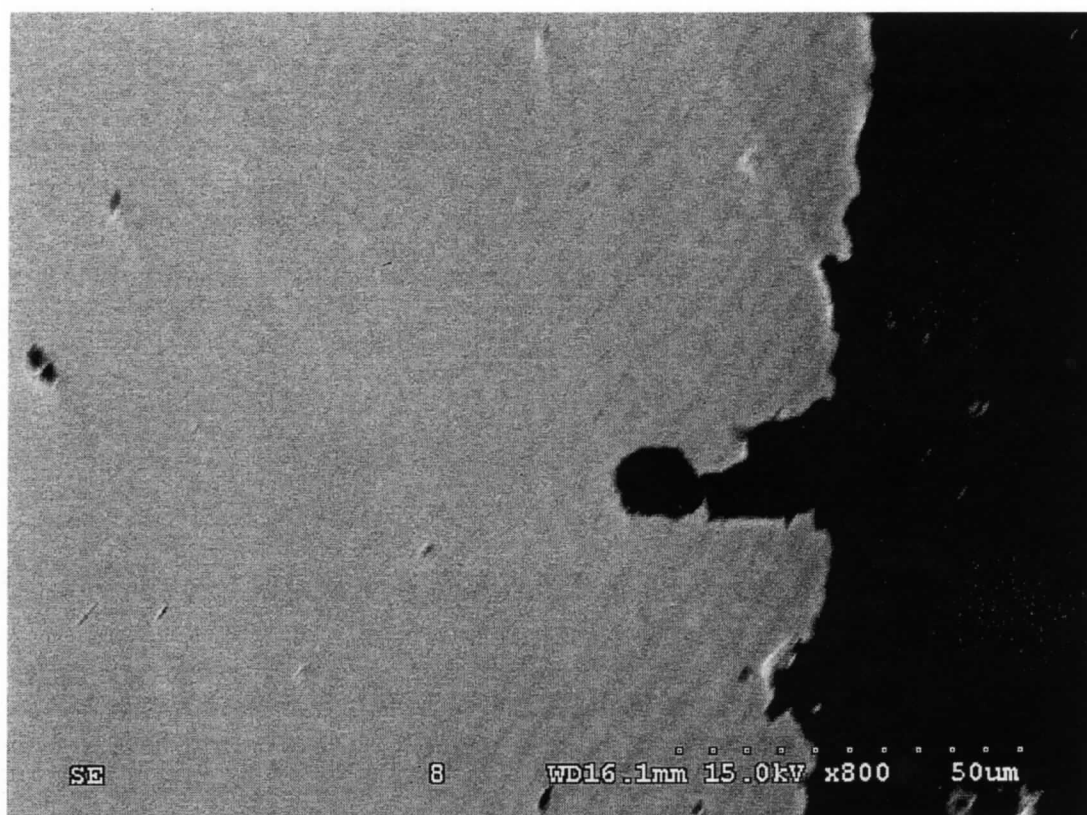


図 4-3(e) SSRT 試験後の試験片断面 (試験 2)



図 4-4(a) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 3)



図 4-4(b) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 3)



図 4-5(a) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 4)

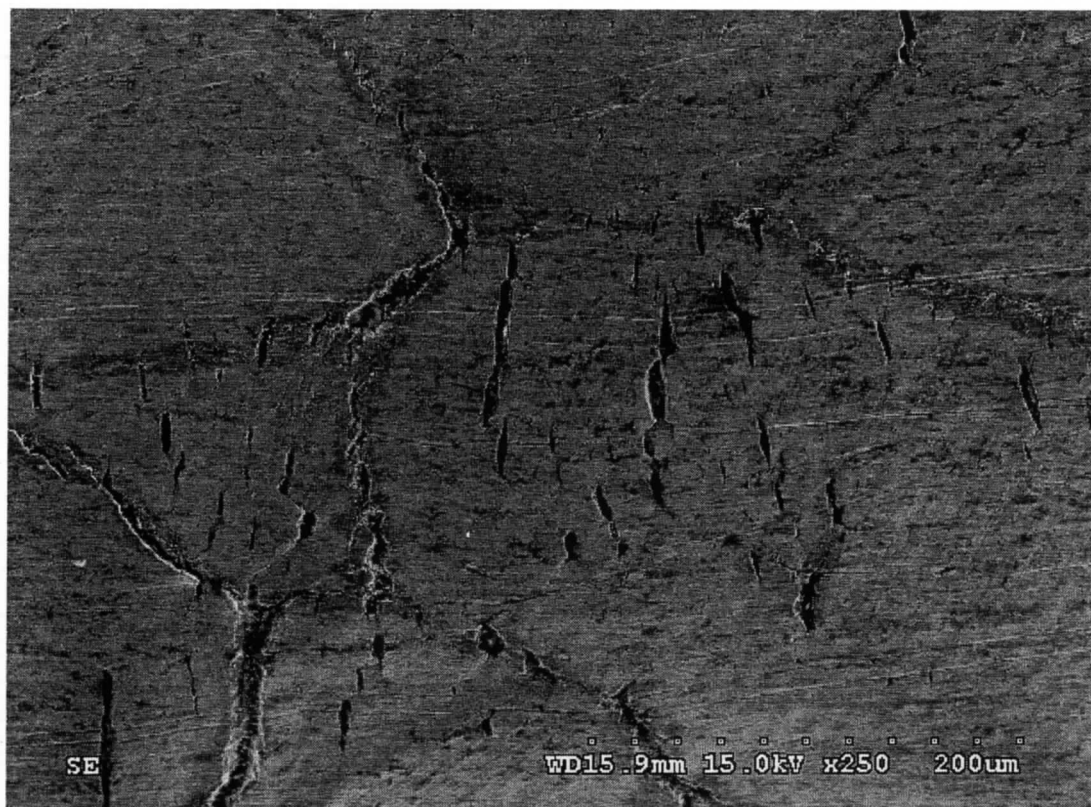
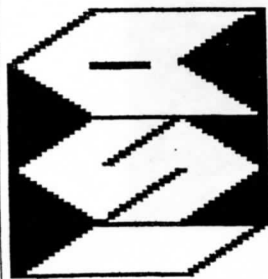


図 4-5(b) SSRT 試験後の試験片表面 (試験 4)



図 4-5(c) SSRT 試験後の試験片断面 (試験 4)



DILOR - JOBIN YVON - SPEX

Sample	: 3b2-e	Grating	: 600
Operator	: yokoyama	Slit	: 200
Date	: 8-02-2001	Hole	: 1200
Time	: 30	Filtr	: D 0.6
Power	: 4mW at sample	Objectiv	: x100
Excit_line	: 632.8	Remark	:
Spectro	: 999.48	File	: FUTU2

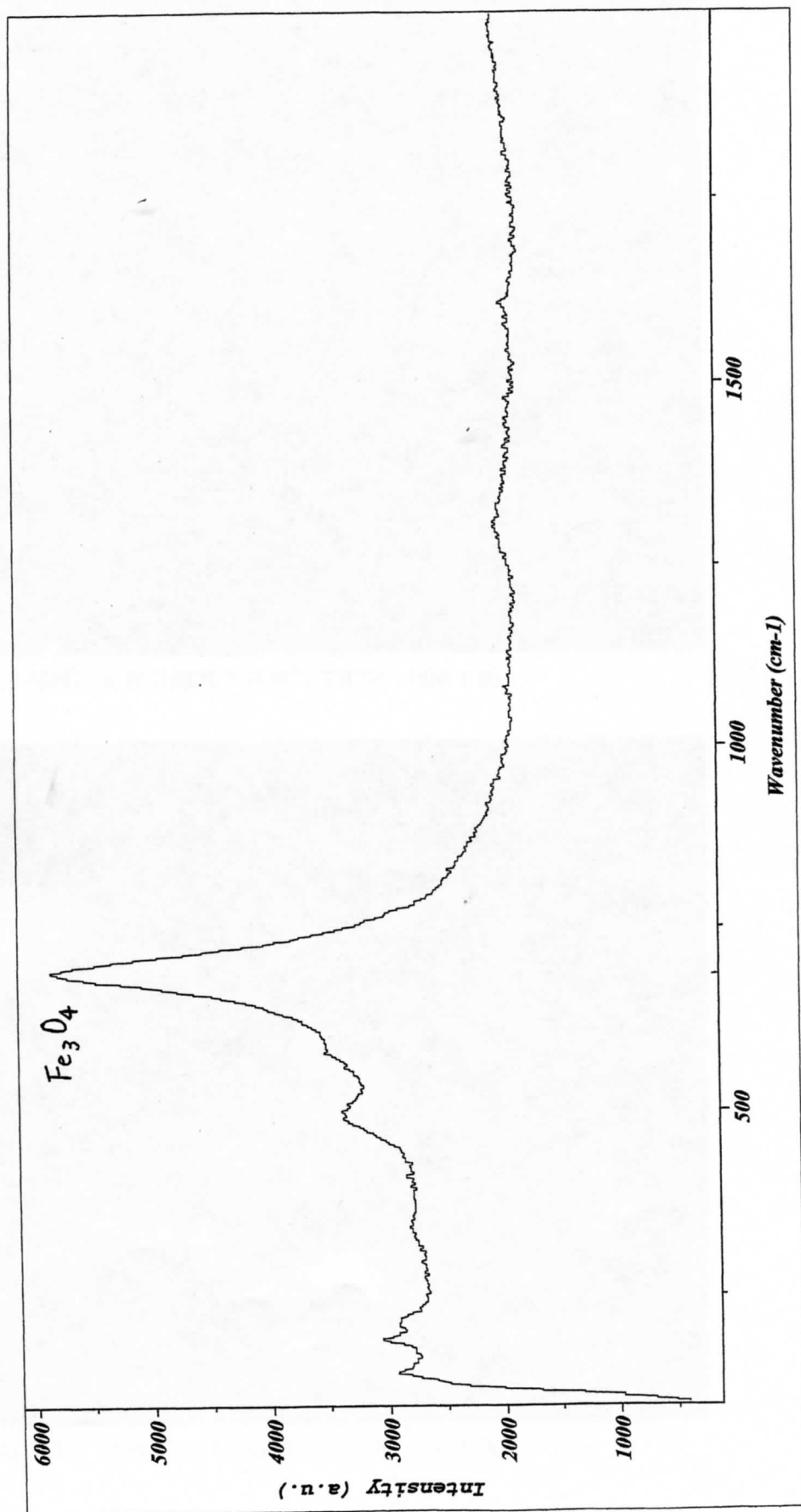
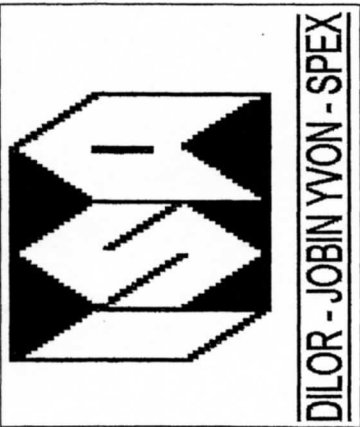


図 4-6(a) レーザラマン分光による試験片表面分析結果 a



Sample	: 3b2-e	Grating	: 600
Operator	: yokoyama	Slit	: 200
Date	: 8-02-2001	Hole	: 1200
Time	: 30	Filtr	: D 0.6
Power	: 1mW at sample	Objectiv	: x100
Excit_line	: 632.8	Remark	:
Spectro	: 1720.30	File	: YUCLE100

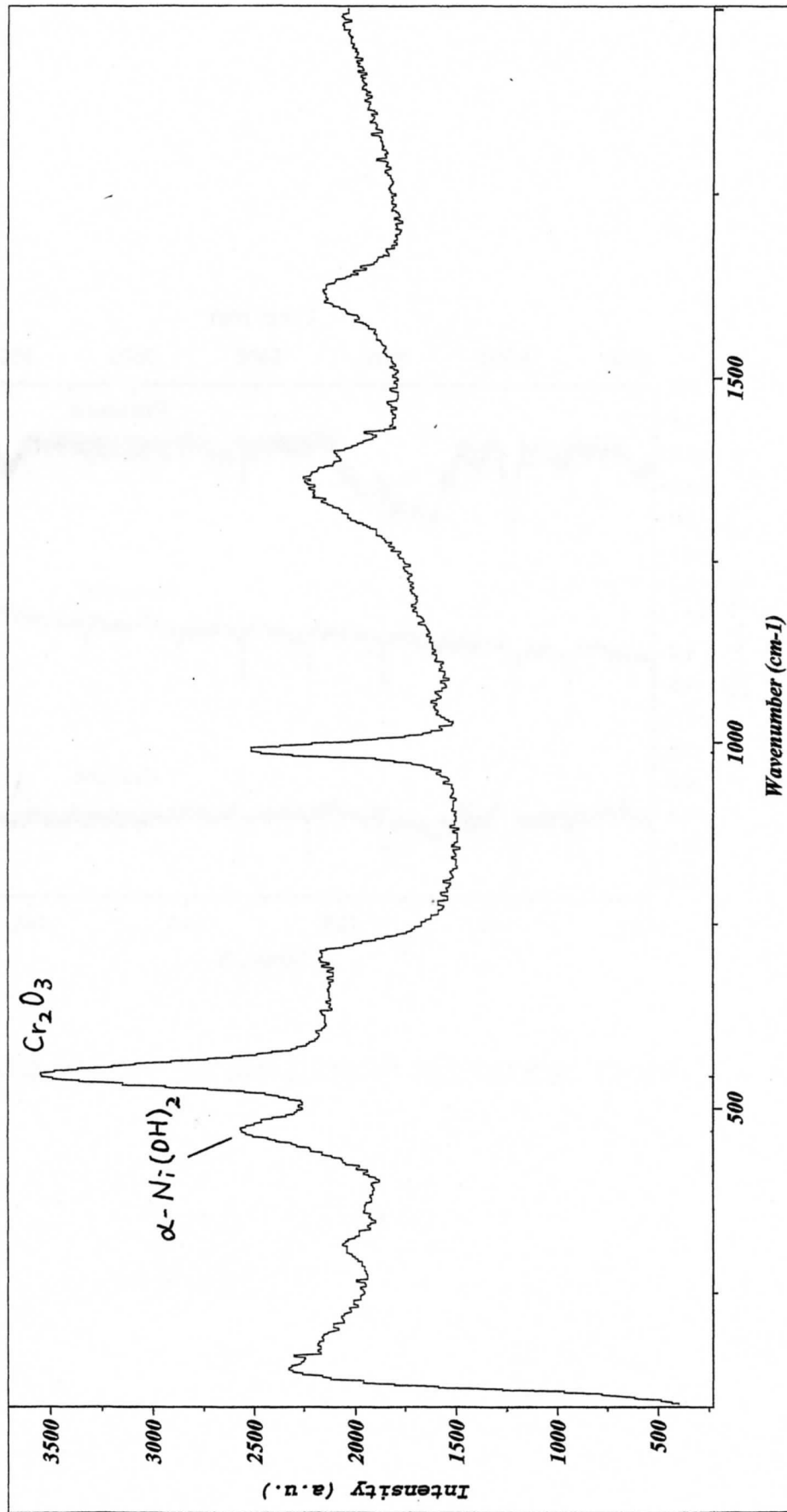


図 4-6(b) レーザラマン分光による試験片表面分析結果 b

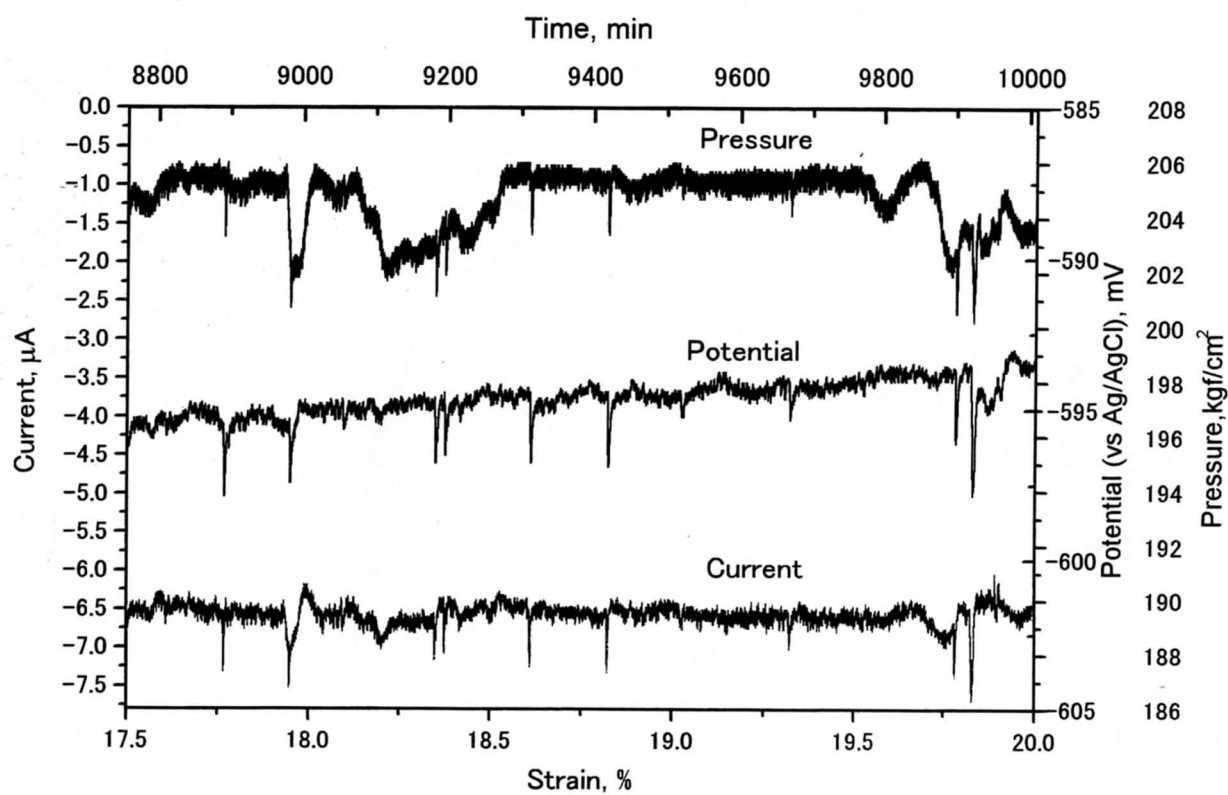


図4-7) 急激な圧力降下に対応した電気化学ノイズの振動(試験1)

50 fluctuations per 30 second.

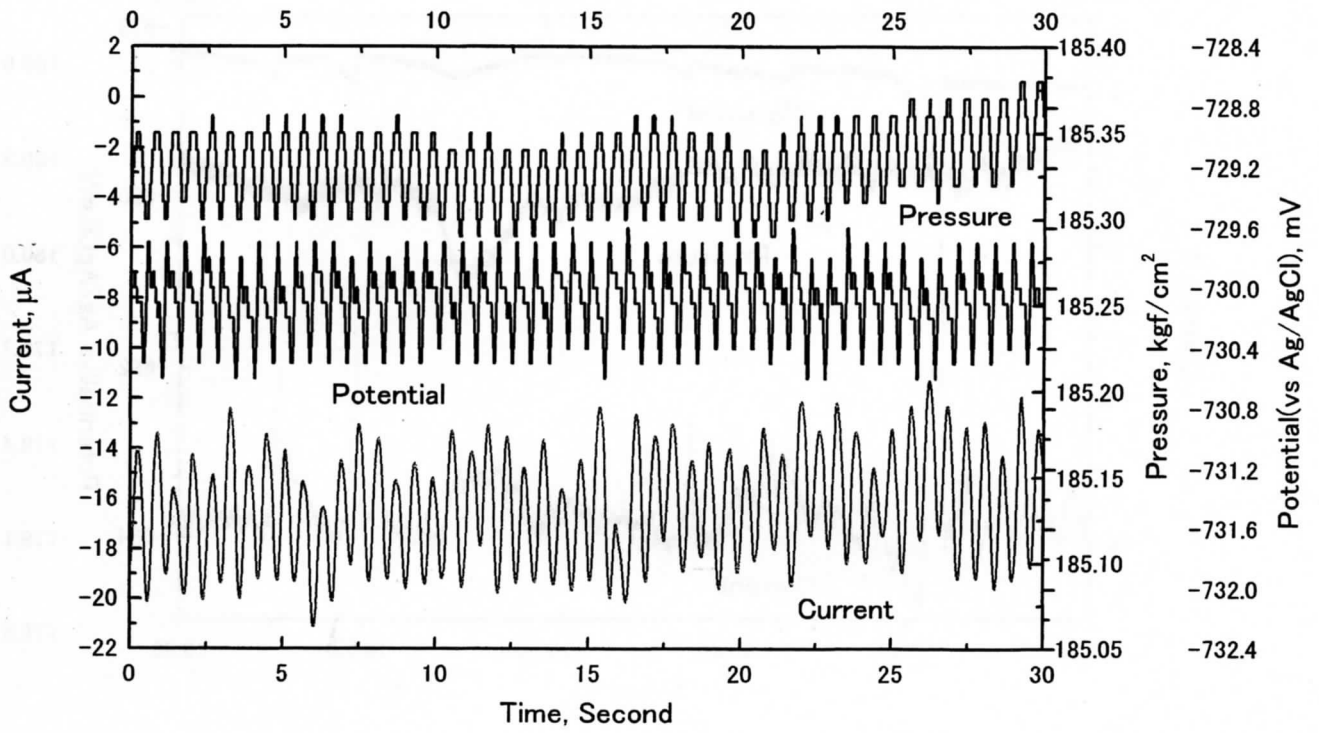


図4-8) 電気化学ノイズ測定に及ぼす圧力変動

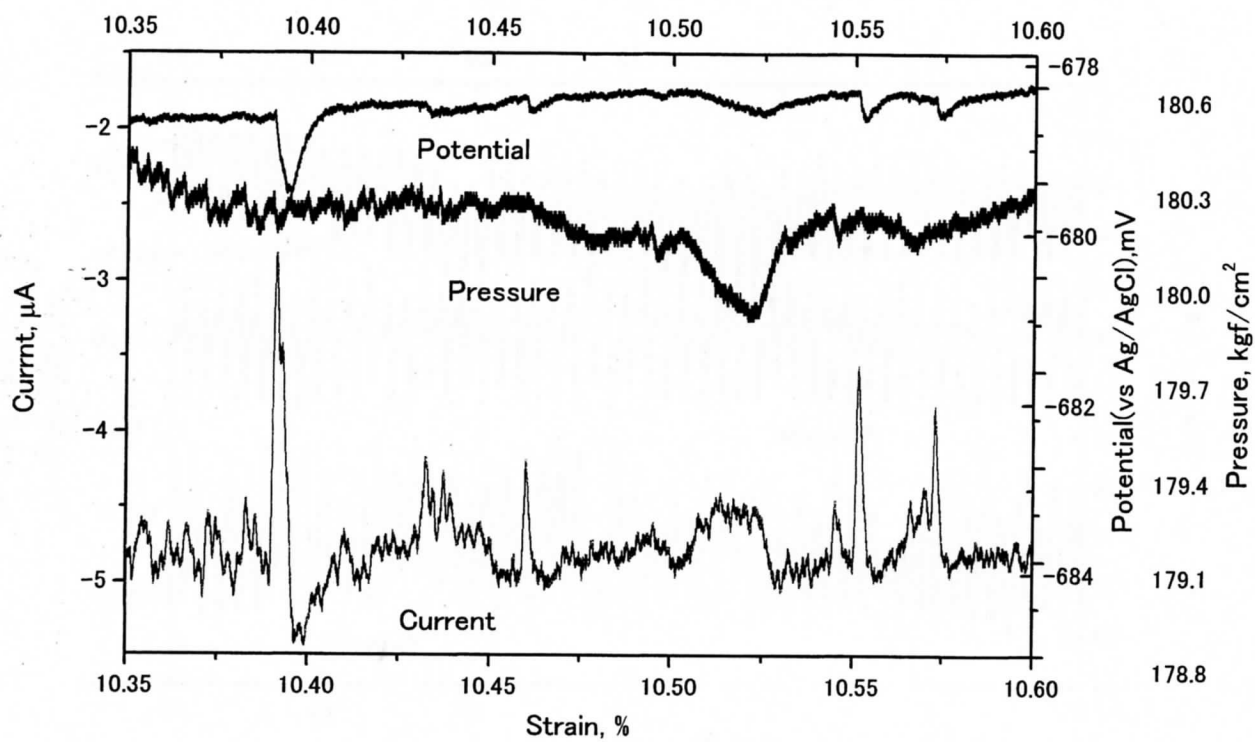


図4-9(a) SSRT中に観測された電気化学ノイズ(試験2)

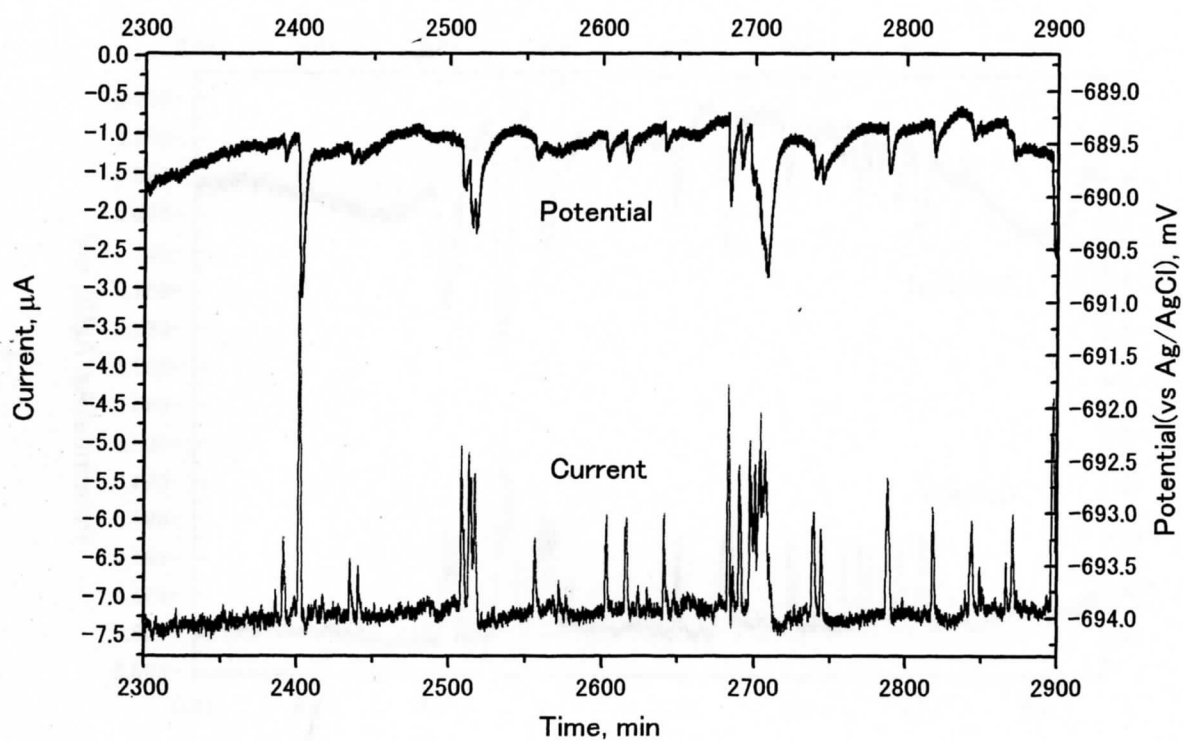


図4-9(b) SSRT試験前に観測された電気化学ノイズ

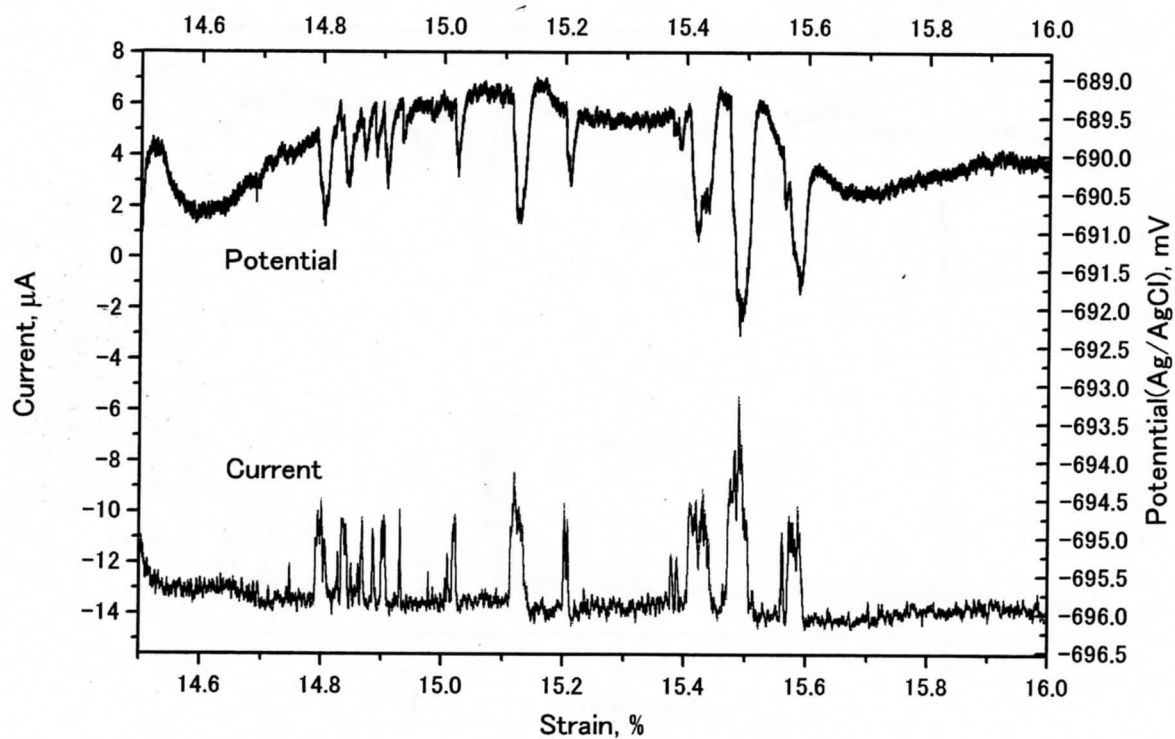


図4-10(a) SSRT中に観測された電気化学ノイズ(試験4)

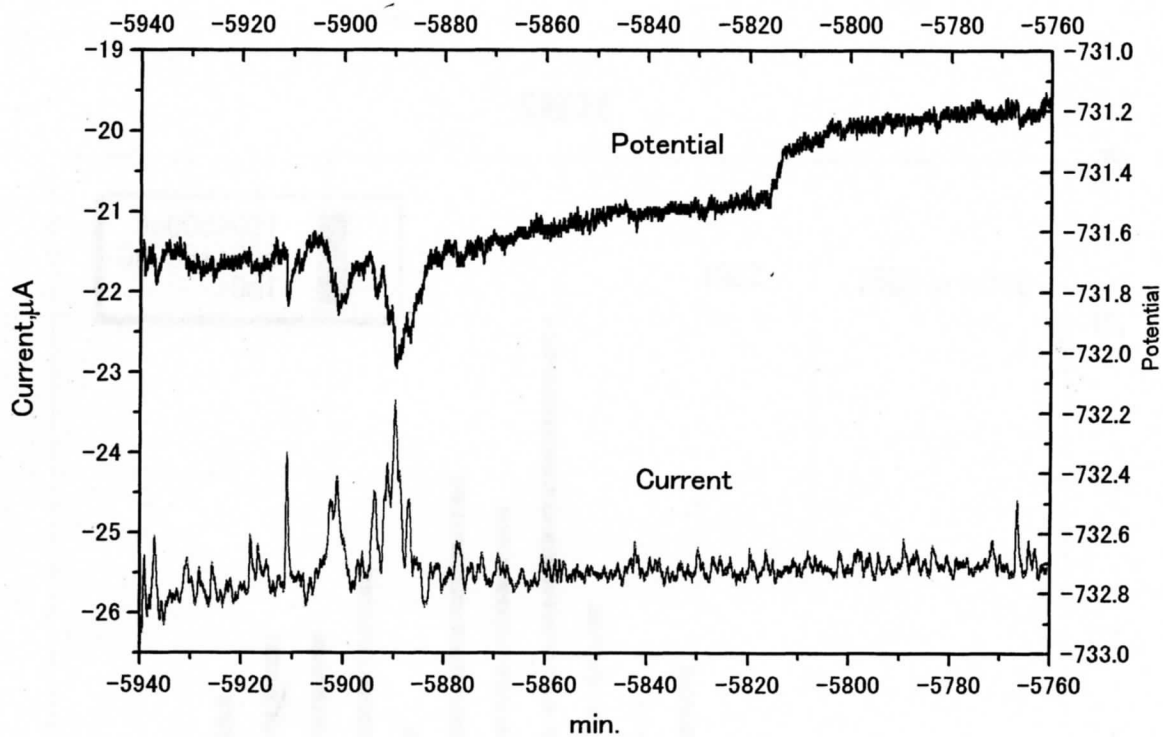


図4-10(b)) SSRT前に観測された電気化学ノイズ(試験4)

試験2

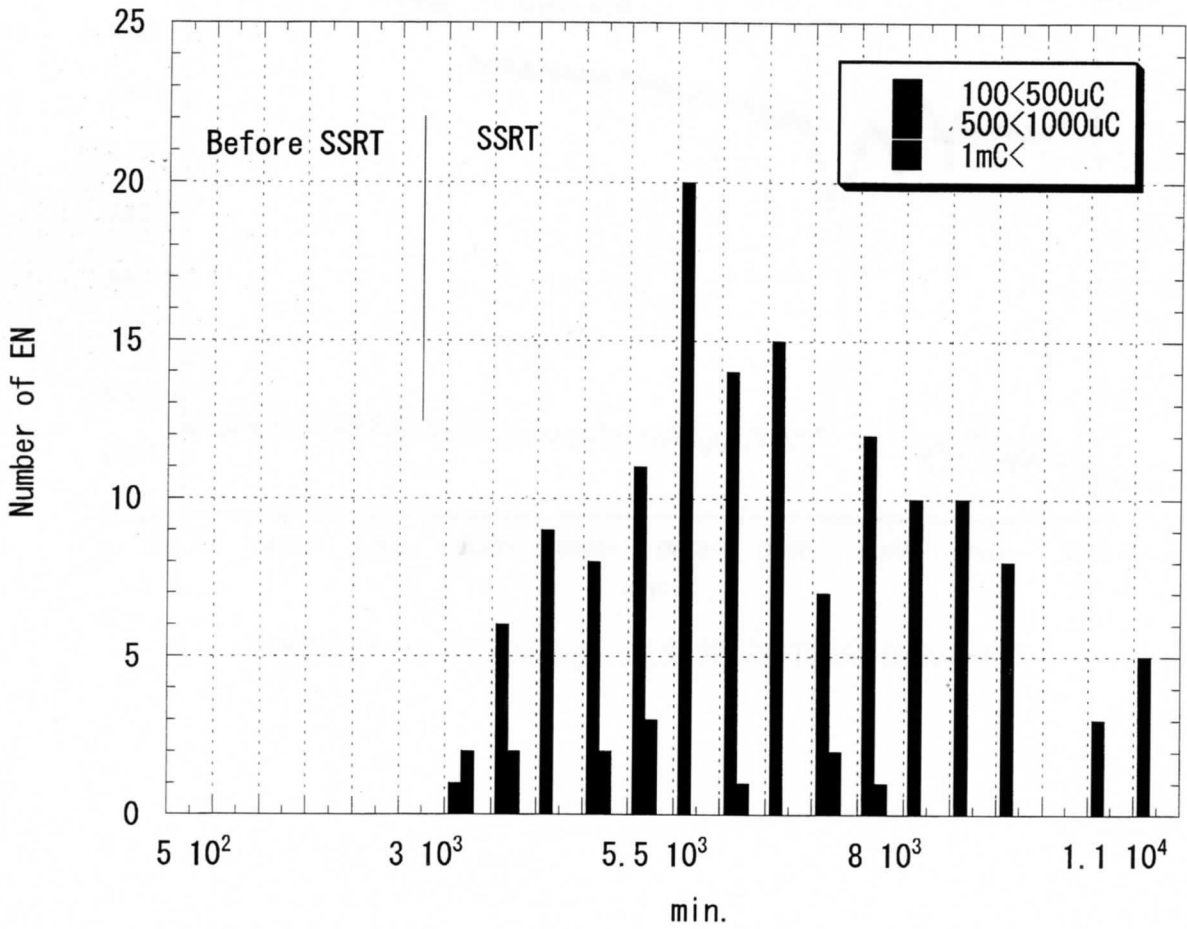


図4-11(a) 各電気量ごとの電気化学ノイズの発生域と数 (試験2)

試験3

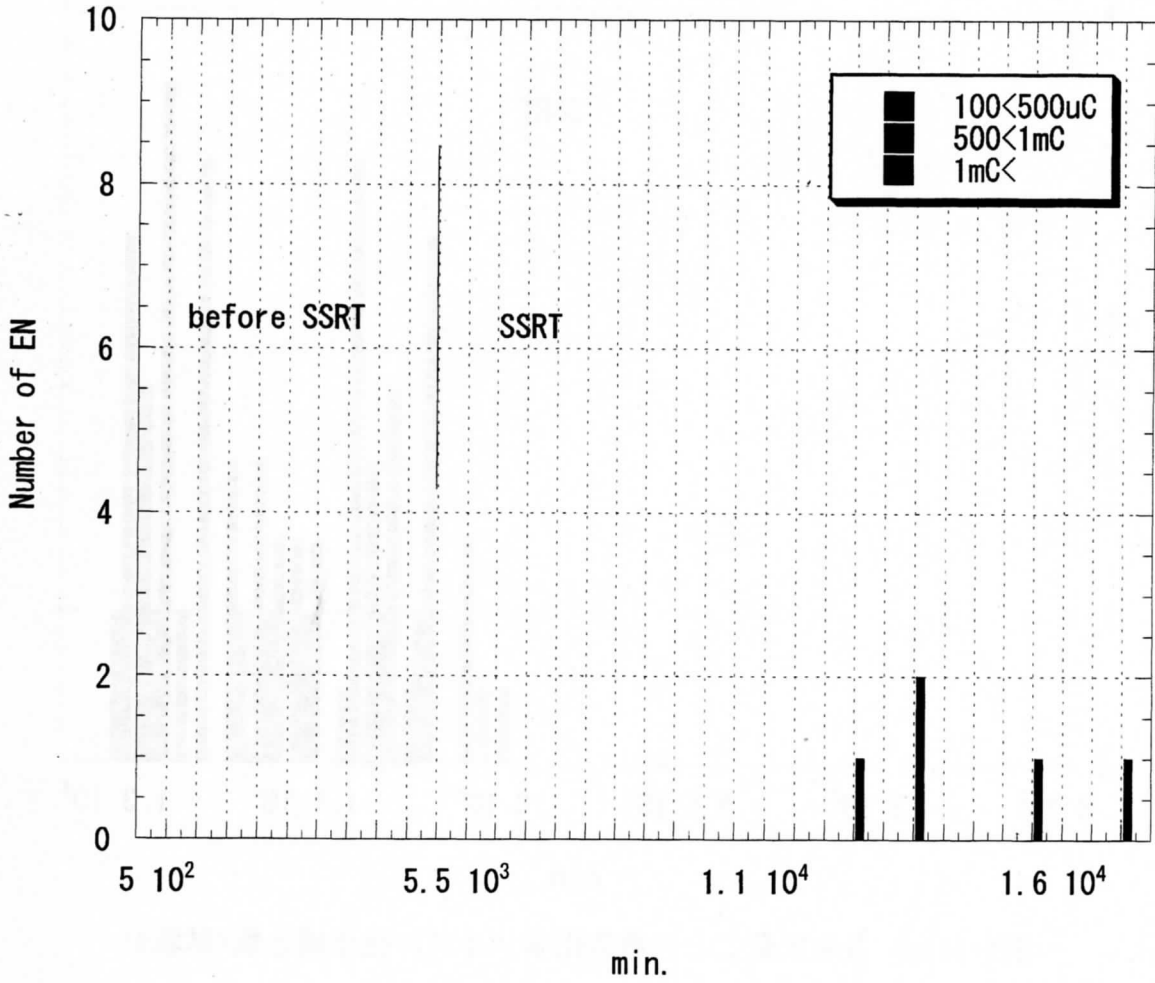


図4-11(b) 各電気量ごとの電気化学ノイズの発生域と数(試験3)

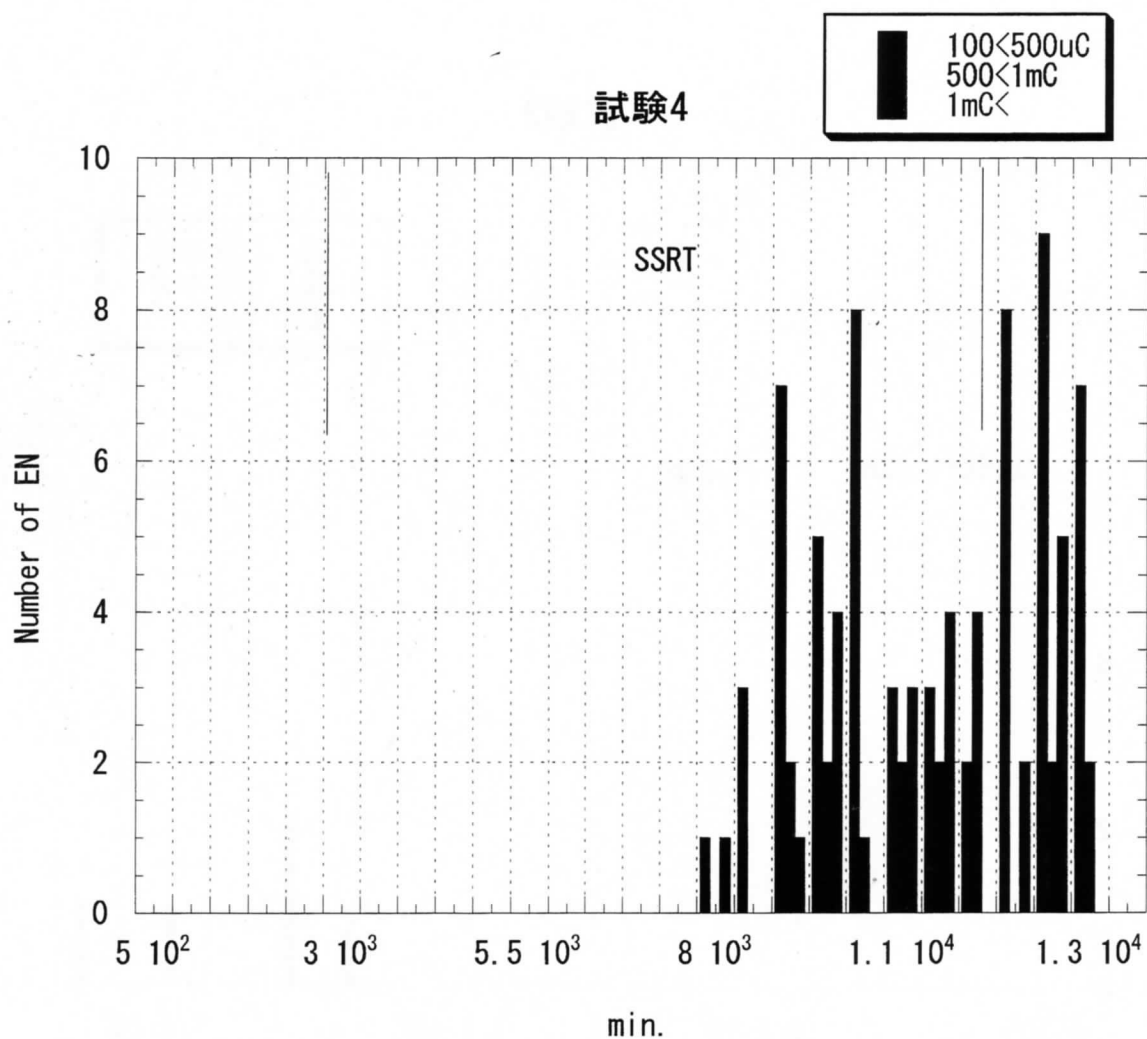


図4-11(c) 各電気量ごとの電気化学ノイズの発生域と数(試験4)

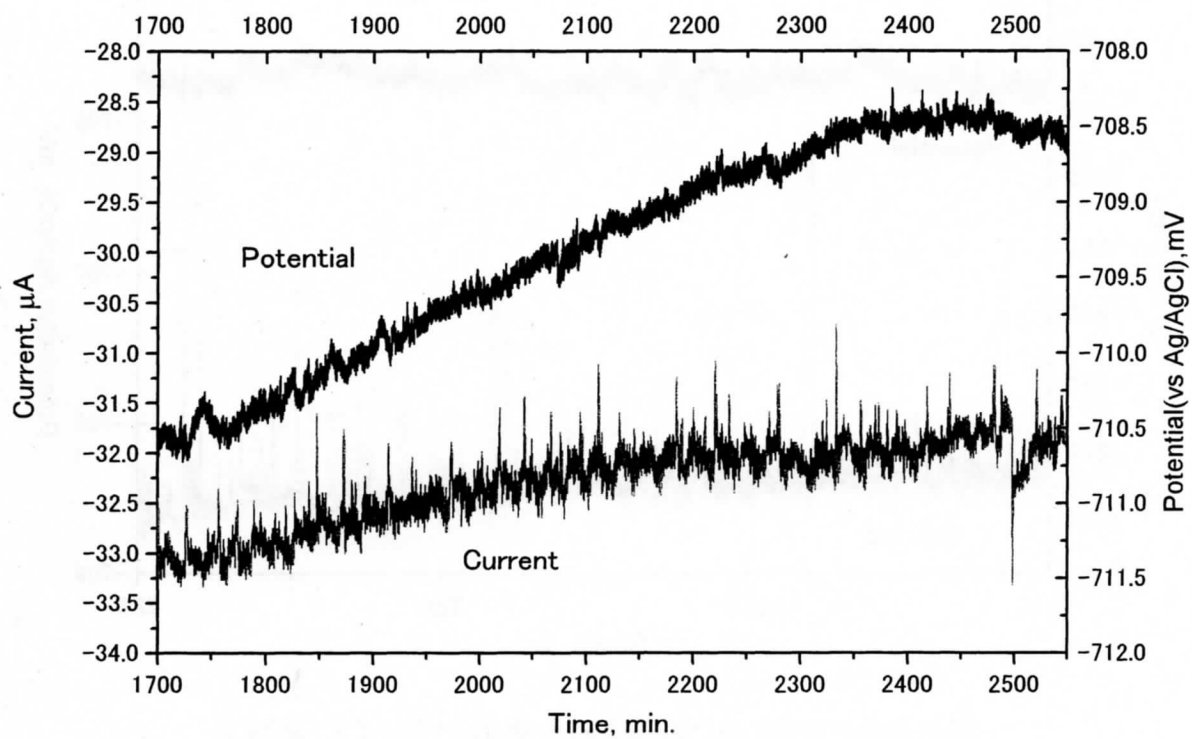


図4-12(a)) SSRT前に観測された電気化学ノイズ(試験3)

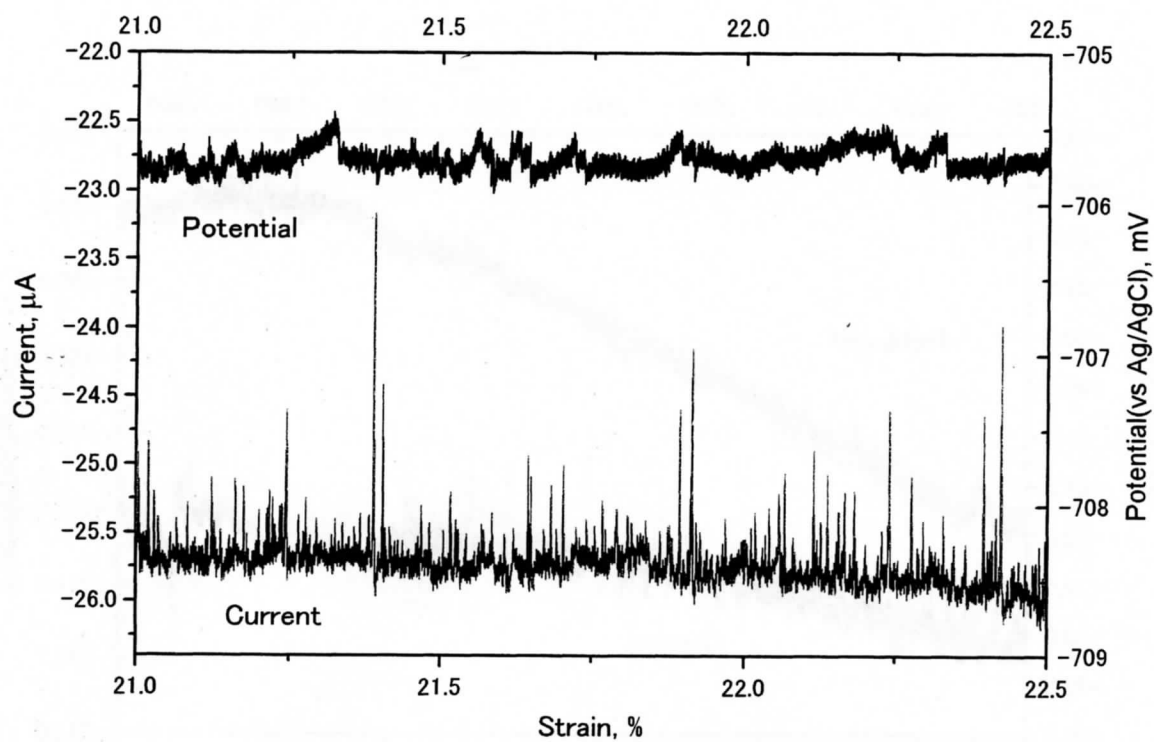


図4-12(b)) SSRT中に観測された電気化学ノイズ(試験3)

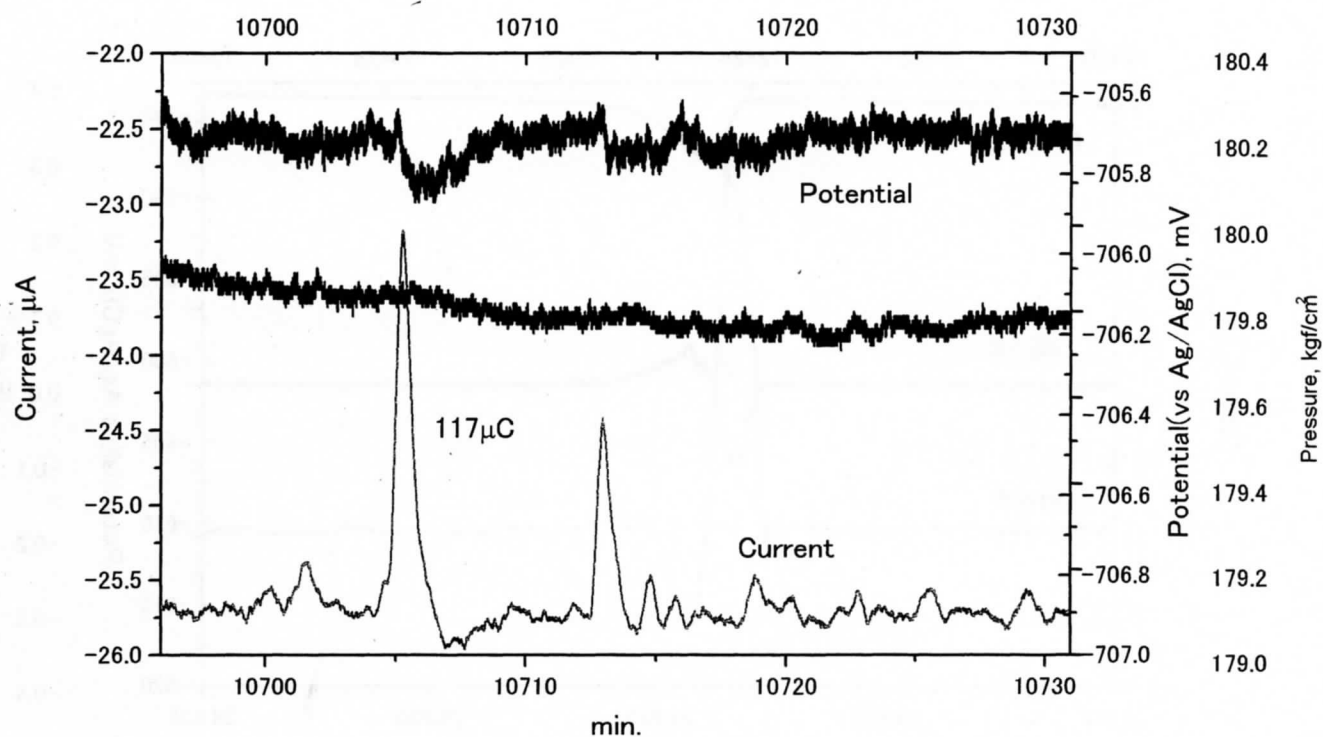


図4-13 SSRT中に観測された電気化学ノイズ(試験3)

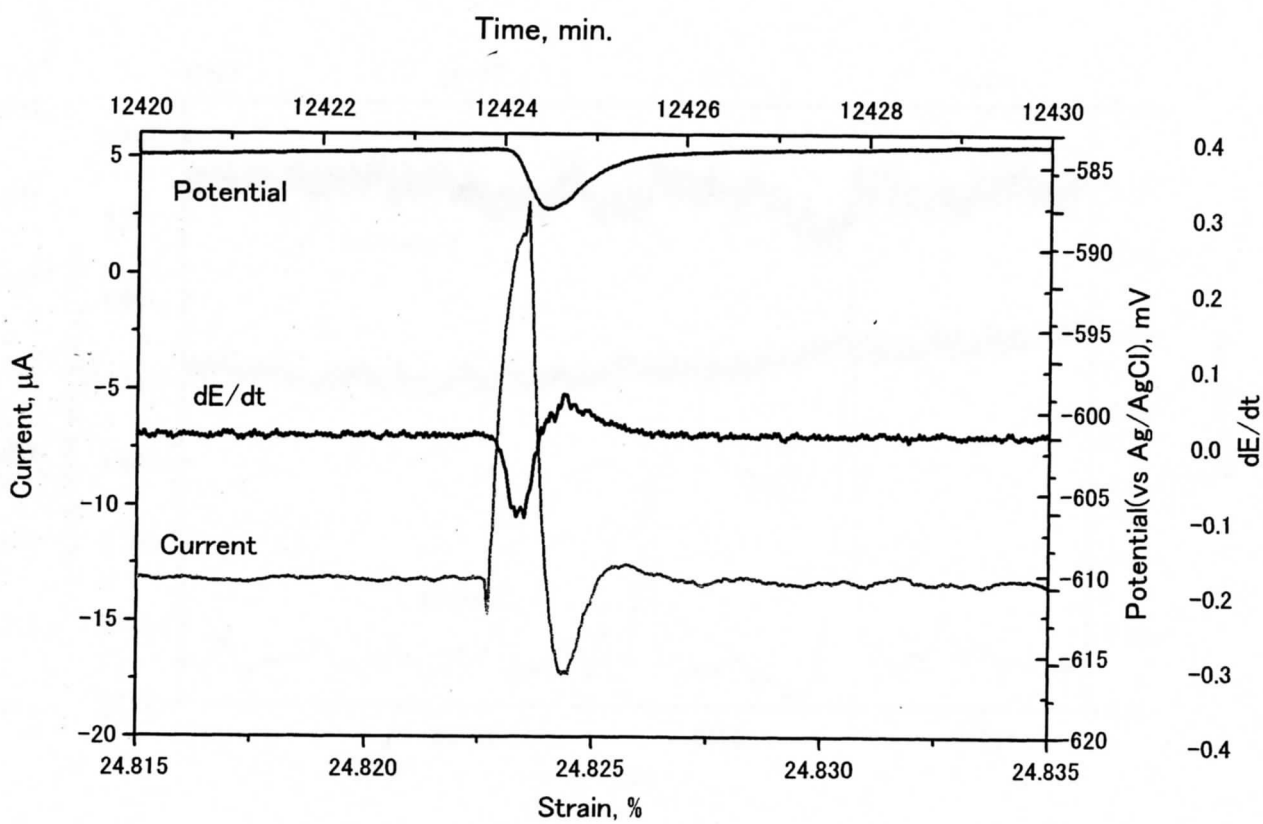


図4-14) SSRT中の電気化学ノイズ波形の詳細(試験2)

第 5 章 結論

本研究では、PWR1 次系の蒸気発生器や原子炉容器の制御棒貫通部などに使用されている Ni 基 600 合金について、340℃の低酸素濃度環境下での割れ試験（低ひずみ速度試験）中の電気化学ノイズ測定を実施して計測上の実験技術的課題を明らかにするとともに、測定された電気化学ノイズと試験片の割れ及び腐食損傷との対応付けを行い、関与し得る/割れ機構との関係を考察した。

第 1 章では本研究の目的と背景を述べ、第 2 章では Ni 基 600 合金の応力腐食割れ研究及び電気化学ノイズを用いた割れ機構研究の現状を整理して述べた。第 3 章では 340℃/185kgf/cm² の高温高圧水環境下での割れ試験における電気化学ノイズ測定を目的として製作した試験装置ならびに供試材、試験条件についてのべた。第 4 章では得られた実験結果を述べるとともに考察を加えた。得られた知見をいかに列記する。

- 1) PWR1 次系模擬水質及びそれをベースとして電気伝導率を上げた高温高圧水中での低ひずみ速度試験において Ni 基 600 合金に粒界応力腐食割れが発生した。また、電気伝導率を 200 μ S/cm まで高めた水質条件下では、孔食のような局部腐食が発生した。
- 2) 電気伝導率を高めた条件下では低ひずみ速度試験中にアノード方向への電流スパイク及びそれに対応した卑方向への電位振動が観測された。試験後の表面観察結果との対比からこれらの信号は主に割れに関連するものと考えられた。
- 3) 上記の電流振動波形を詳細に観察した結果、アノード方向への過渡電流とカソード方向への過渡電流が重畳した信号であると判断された。
- 4) これらは、新生面での活性溶解と新生面の触媒的作用によって促進された水素発生反応であると推察され、すべり溶解及び水素割れの両機構の可能性を否定できない結果となった。
- 5) 標準的な PWR1 次系水質中での高感度な電気化学ノイズ測定のためには、高圧ポンプ等に由来するループ内の脈流を極力抑制することによりバックグラウンドノイズの変動を十分に低下させる工夫が必要であり、これが今後の課題として残った。

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。